

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08J 9/06

C08J 9/16

C07C257/14 C07D233/64

C07D239/06 C07D243/04

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95191547.9

[45]授权公告日 2001年9月19日

[11]授权公告号 CN 1071356C

[22]申请日 1995.12.8

[21]申请号 95191547.9

[30]优先权

[32]1994.12.8 [33]JP [31]305185/1994

[32]1995.3.24 [33]JP [31]65427/1995

[86]国际申请 PCT/JP95/02523 1995.12.8

[87]国际公布 WO96/17884 日 1996.6.13

[85]进入国家阶段日期 1996.8.8

[73]专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 石崎邦彦 尾原久宣 原田信幸

本野佳宏 三宅浩司

审查员 李茂家

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

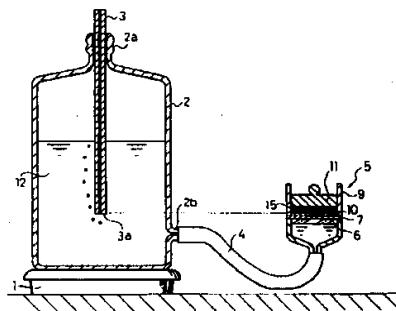
代理人 于辉

权利要求书5页 说明书51页 附图页数7页

[54]发明名称 吸水性树脂及其制造方法以及吸水性树脂组合物

[57]摘要

吸水性树脂,其是通过在含有不饱和单体和交联剂的单体水溶液中,分散平均粒径 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的固体发泡剂后,使该不饱和单体聚合而得到的。所述的吸水性树脂具有优良的水溶性液体的扩散性和吸水速度、保水能力、及干燥接触性,同时可降低水溶性成分量和残存单体量。将含有该吸水性树脂的吸水性树脂组合物用于卫生材料时,可以提高吸水速度、保水能力,可以避免卫生材料的泄漏。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

---

1、由丙烯酸及丙烯酸的水溶性盐类组成的一组中选出的至少一种丙烯酸盐系单体作为主要成分的不饱和单体与交联剂一起聚合得到的吸水性树脂，该树脂是平均孔径在  $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$  范围内的多孔性树脂，从吸水开始的 60 分钟后，加压下的吸水量是  $25\text{g/g}$  以上，水溶性成分的含量在 15%（重量）以下，残存单体量在 500ppm 以下。

2、含有由丙烯酸及丙烯酸的水溶性盐类组成的一组中选出的至少一种丙烯酸盐系单体作为主要成分的不饱和单体与交联剂一起聚合得到的吸水性树脂的吸水性树脂组合物，所述的吸水性树脂为平均孔径在  $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$  范围内的多孔性吸水性树脂，该树脂从吸水开始的 60 分钟后，加压下的吸水量是  $25\text{g/g}$  以上，水溶性成分含量在 15%（重量）以下，残存单体量为 500ppm 以下；所述的吸水性树脂组合物还含有无机粉末。

3、含有由丙烯酸及丙烯酸的水溶性盐类组成的一组中选出的至少一种丙烯酸盐系单体作为主要成分的不饱和单体与交联剂一起聚合得到的吸水性树脂的吸水性树脂组合物，其中含有无机粉末，该组合物的保水能力是  $20\text{g/g}$  以上，吸水速度是 120 秒以下，加压下的透液速度是 200 秒以下。

4、按照权利要求 2 或 3 所述的吸水性树脂组合物，其中所述的无机粉末的用量比例相对于 100 重量份吸水性树脂计，在 0.001 重量份 $\sim$ 10 重量份范围内。

5、按照权利要求 1 所述的吸水性树脂或权利要求 2 或 3 所述的吸水性树脂组合物，其中所述的吸水性树脂的平均粒径在  $50\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$  的范围内。

6、按照权利要求 1 所述的吸水性树脂或权利要求 2 或 3 所述的吸水性树脂组合物，其中所述的吸水性树脂的平均粒径在  $200\mu\text{m}\sim 600\mu\text{m}$  的范围内。

7、按照权利要求 1 的吸水性树脂或权利要求 2 的吸水性树脂组合物，其中所述的吸水性树脂在加压下的吸水量是  $30\text{g/g}$  以上。

8、按照权利要求 1 的吸水性树脂或权利要求 2 的吸水性树脂组合物，其中所述的吸水性树脂的残存单体量为 300ppm 以下。



9、按照权利要求 1 的吸水性树脂或权利要求 2 的吸水性树脂组合物，其中吸水性树脂中水溶性成分含量在 1%—10%（重量）范围内。

10、按照权利要求 1 的吸水性树脂或权利要求 2 或 3 的吸水性树脂组合物，其中在吸水性树脂的表面附近的交联度增加。

11、按照权利要求 1 的吸水性树脂或权利要求 2 或 3 的吸水性树脂组合物，其中吸水性树脂表面附近不仅使用第一种表面交联剂交联，而且使用第二种表面交联剂交联，所述的第一种表面交联剂可与羧基基团反应，并且溶解度不低于  $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ；而所述的第二种表面交联剂可与羧基基团反应，并且溶解度小于  $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

12、按照权利要求 1 的吸水性树脂或权利要求 2 或 3 的吸水性树脂组合物，其中吸水性树脂的堆积比重为  $0.01-0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

13、按照权利要求 2 或 3 所述的吸水性树脂组合物，其中所述的无机粉末是选自用库尔特计数器测定的平均粒径在  $200\mu\text{m}$  以下的二氧化硅及硅酸盐中的至少一种。

14、按照权利要求 1 的吸水性树脂或权利要求 2 或 3 的吸水性树脂组合物，其中所述的水溶性成分是从由钠盐及钾盐组成的一组中选出的至少一种。

15、按照权利要求 1 的吸水性树脂或权利要求 2 或 3 的吸水性树脂组合物，其中所述的交联剂是从由分子内具有多个乙烯基的化合物、分子内具有至少一个乙烯基和至少一个能和所述的不饱和单体中的羧基反应的官能基的化合物、及分子内具有多个能和所述的羧基反应的官能基的化合物组成的一组中选出的至少一种。

16、如权利要求 1 所述的吸水性树脂的制造方法，包括以下步骤：

在含有不饱和单体和交联剂的单体水溶液中，分散平均粒径为  $1\mu\text{m}-100\mu\text{m}$  的固体发泡剂；以及

使所述的不饱和单体聚合。



2, 2' - 偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐。

23、按照权利要求 16 所述的吸水性树脂的制造方法, 进一步包括在使所述的不饱和单体聚合的步骤之前, 在将发泡剂前体溶解在单体水溶液中后, 使发泡剂在所述的单体水溶液中析出的步骤。

24、按照权利要求 23 所述的吸水性树脂的制造方法, 其中所述的使发泡剂析出的步骤包括使发泡剂前体和不饱和单体反应。

25、按照权利要求 23 所述的吸水性树脂的制造方法, 其中所述的发泡剂前体是含有氨基的偶氮化合物的盐酸盐。

26、按照权利要求 16 所述的吸水性树脂的制造方法, 其中使所述的不饱和单体聚合的步骤是在分散稳定剂存在的条件下进行的。

27、按照权利要求 26 所述的吸水性树脂的制造方法, 其中所述的分散稳定剂是表面活性剂。

28、按照权利要求 26 所述的吸水性树脂的制造方法, 其中所述的分散稳定剂是水溶性聚合物。

29、按照权利要求 26 所述的吸水性树脂的制造方法, 其中所述的分散稳定剂是从由聚乙烯醇、淀粉及其衍生物, 以及纤维素及其衍生物组成的一组中选出的至少一种。

30、按照权利要求 16 所述的吸水性树脂的制造方法, 进一步包括在使所述的不饱和单体聚合的步骤之后, 用表面交联剂处理吸水性树脂的表面附近, 形成共价键的步骤。

31、按照权利要求 30 所述的吸水性树脂的制造方法, 其中所述的表面交联剂是具有多个可与所述的吸水性树脂的羧基反应而形成共价键的官能基的化合物。

32、按照权利要求 30 所述的吸水性树脂的制造方法, 其中所述的表面交联



剂是从由多元醇化合物、环氧化合物、多胺化合物、多胺化合物和卤代环氧化合物的缩合物、碳酸亚烃酯化合物组成的一组中选出的至少一种。

33、按照权利要求 30 所述的吸水性树脂的制造方法，进一步包括在形成共价键步骤之后，用阳离子化合物处理吸水性树脂的表面附近，形成离子键的步骤。

34、按照权利要求 33 所述的吸水性树脂的制造方法，其中所述的阳离子化合物是具有多个可与吸水性树脂的羧基反应而形成离子键的官能基的化合物。

35、按照权利要求 33 所述的吸水性树脂的制造方法，其中所述的阳离子化合物是阳离子高分子电解质和 / 或它们的盐。

36、按照权利要求 16 所述的吸水性树脂的制造方法，进一步包括在使所述的不饱和单体聚合的步骤之后，使水凝胶干燥的步骤。

37、按照权利要求 36 所述的吸水性树脂的制造方法，进一步包括在所述的水凝胶的干燥步骤之后，粉碎干燥的水凝胶的步骤。

## 吸水性树脂及其制造方法以及吸水性树脂组合物

### 发明所属技术领域

本发明涉及适用于吸收性物品例如纸尿布（一次性尿布）和卫生巾、所谓的失禁垫（失禁者的器具）、创伤保护材料、创伤治疗材料等卫生材料（体液吸收物品）或建筑材料、土壤用保水材料、食品等的滴液吸收材料和保鲜材料、防水材料等吸水性树脂，及其制造方法，以及使用该吸水性树脂的吸水性树脂组合物。

### 发明的背景技术

近年，对于纸尿布及卫生巾、失禁垫、创伤保护材料、创伤治疗材料等的卫生材料，作为其构成材料，广泛使用着以吸收尿和汗、月经血等体液为目的的吸水性树脂。另外，吸水性树脂不仅作为卫生材料而使用，也广泛用在建材、土壤用保水材料、食品等滴液吸收材料和保鲜材料、防水材料等吸水（吸收）和保水、吸湿等为目的的各种用途。

作为上述吸水性树脂，例如已知有部分中和和交联的丙烯酸（特开昭5 5 - 8 4 3 0 4 号公报、特开昭5 5 - 1 0 8 4 0 7 号公报、特开昭5 5 - 1 3 3 4 1 3 号公报、美国专利第4, 6 5 4, 0 3 9 号）、水解的淀粉-丙烯腈接枝聚合物（特公昭4 9 - 4 3 9 9 5 号公报）、淀粉-丙烯酸接枝聚合物（特开昭5 1 - 1 2 5 4 6 8 号公报）、皂化的醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚物（特开昭5 2 - 1 4 6 8 9 号公报）、水解的丙烯腈共聚物或丙烯酰胺共聚物或交联的丙烯腈共聚物或丙烯酰胺共聚物（特开昭5 3 - 1 5 9 5 9 号公报）、交联的羟甲基纤维素、交联阳离子性单体（特开昭5 8 - 1 5 4 7 0 9 公报）特开昭5 8 - 1 5 4 7 1 0 号公报）、异丁烯-无水马来酸酐共聚物、交联的2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和丙烯酸的共聚物、交联的聚氧化乙烯、交联的甲氧基聚乙二醇和丙烯酸共聚物等。

所有这些吸水性树脂是粒径为0.01 mm - 5 mm左右的颗粒或粉末。吸水性树脂的吸水速度一般取决于其颗粒直径：有粒径越小、每个颗粒的吸水速度越快的趋势（高分子学会发行的“高分子”杂志第36卷、614页、1987年）。

可是，实际上，随着粒径变小，体液等水溶性液体通过颗粒间时的透液性降低。即，发生所谓的凝胶堵塞现象。因此，在使用吸水性树脂时，要同时考虑上述吸水性速度及透液性，而选择最佳粒径。另外，吸水性树脂有吸水速度越快，越易产生凝胶堵塞现象的趋势。产生凝胶堵塞现象的主要原因是加压下膨润后的颗粒之间的空隙减少及粘性增加。

因此，为了提高上述吸水性树脂的吸水特性，特别是为了提高吸水速度，提出了如下所述的各种吸水性树脂的制造方法及改进方法。即，作为吸水性树脂的制造方法及改进方法，有例如①二次交联处理方法，也就是提高颗粒表面附近的交联密度的方法；②通过造粒和发泡，形成孔隙而加大颗粒表面积的方法。

上述方法①包括使用下述物质作为表面交联剂的方法，例如使用多元醇的方法；使用多元缩水甘油化合物及多元氮丙啶化合物、多胺化合物、聚异氰酸酯化合物的方法；使用乙二醛的方法；使用多价金属盐的方法；使用硅烷偶合剂的方法；使用一环氧化合物的方法；使用含有环氧基聚合物的方法；使用环氧化合物和羟基化合物的方法；使用碳酸亚烷基酯的方法等。

另外，也提出在惰性无机粉末的存在下进行交联反应的方法（美国专利第4, 587, 308号）；在二元醇的存在下进行交联反应的方法；在水和醚化合物的存在下进行交联反应的方法；在一元醇的烯化氧加成物及，有机酸盐或内酯等的存在下进行交联反应的方法；使用溶解度参数不同的二种以上的交联剂的方法。进而，在美国专利第4, 666, 983号、美国专利第5, 140, 076号、美国专利第5, 229, 466号、日本特开昭59-62665号公报、特开平5-508425号公报也公开了提高颗粒表面附近的交联密度的方法。

作为上述方法②，例如，提出了在聚合或交联过程中，使用发泡剂的方法。使用发泡剂的方法包括在线性水溶性聚合物中，使用碳酸盐等发泡剂，边中和，边引入交联结构的方法（美国专利第4, 529, 739号、第4, 649, 164号等）；将碳酸盐加入到单体中的方法（特公昭62-34042号公报、特公平2-60681号公报、特公平2-54362号公报、美国专利第5, 118, 719号、美国专利第5, 154, 713号、美国专利第5, 314, 420号）；在碳酸盐存在下，使用微波聚合单体的方法（美国专利第4, 808, 637号）；将沸点40℃-150℃的有机溶剂，添加到特定的单体中进行聚合的方法（特开昭59-18712号、美国专利第4, 703, 067号）；添加疏水性有机溶剂，在特定的压力下进行聚合的方法（美国专利第5, 32

8, 935号、美国专利第5, 338, 766号)等。进而, 还提出在单体聚合后, 添加发泡剂的方法(特开昭56-13906号公报、特开昭57-182331号公报, 特开昭57-208236号公报)。

另外, 还提出了以下的方法。使用微波使颗粒具有极性(多孔)的方法(WO 91/-2552号); 将微颗粒造粒作成二级颗粒的方法(WO 93/24153号、美国专利第5, 002, 986号、美国专利第5, 300, 565号、美国专利第5, 140, 076号、美国专利第4, 732, 986号)等。

通过使用方法①、②, 可使吸水性树脂的吸水速度有某种程度的提高。

可是, 采用交联方法制得的吸水性树脂, 不能达到例如在卫生材料中使用时对快速吸水的要求。另外, 一边使线性聚合物发泡, 一边交联的吸水性树脂的吸水量(保水量)不充分, 且成本高。进而, 边聚合单体, 边成为发泡的多孔性吸水性树脂, 虽然吸水速度快, 不增加成本, 但难以控制上述的发泡时间, 而且不能得到均匀的孔径。为此, 该吸水性树脂的水性液体的扩散性及, 水溶性成分含量、残存单体量、干燥存单体量、干燥触感性(任何一项均在以后叙述)等诸特性的改善是不充分的。

也就是, 通过上述制造方法及改进方法得到的吸水性树脂的水性液体的扩散性及水溶性成分含量、干燥触感性等相反的诸特性的相互平衡是不充分的。即, 上述以往的吸水性树脂的吸水特性的改善是不充分的, 因此, 不能达到, 例如, 用于卫生材料时对吸水特性的高要求。

上述的制造方法及改进方法的目的是使吸水性树脂与水性液体接触时, 要求吸水性树脂能快速地吸收该水性液体。因此, 关于卫生材料, 特别是为了薄型化而大量使用吸水性树脂的卫生材料, 对于该吸水性树脂要求的吸水特性, 这些方法, 几乎未考虑到。

对于大量使用吸水性树脂的卫生材料, 需要提高吸水速度, 但如果提高吸水速度, 容易产生凝胶堵塞现象。因此, 为了降低凝胶堵塞现象的产生机会, 尝试了提高吸水性树脂颗粒的凝胶弹性。可是, 若提高凝胶弹性, 吸水性树脂的保水能力降低。因此, 即使将提高了吸水速度及凝胶弹性的吸水性树脂用于卫生材料, 也很难说能够避免该卫生材料的渗漏。因此, 希望维持吸水速度及保水能力等诸特性不改变的情况下, 能改善与这些诸特性相冲突的特性的, 即在吸水后颗粒间

的水性液体的扩散性。

鉴于上述以往存在的问题，本发明的目的在于提供一种具有优异的吸水特性如优异的水性液体的扩散性和吸水速度、保水能力，及干燥触感性等，同时水可溶性分量及残存单体量低的吸水性树脂及其制造方法，以及使用该吸水性树脂的吸水性树脂组合物。

#### 发明的详细说明

为达到上述目的，本申请的发明者们，对于吸水性树脂及其制造方法以及吸水性树脂组合物进行了锐意研究。研究结果发现，在含有不饱和单体及交联剂的单体水溶液中，分散平均粒径在 $1\ \mu\text{m} - 100\ \mu\text{m}$ 范围内的颗粒发泡剂后，通过聚合该不饱和单体得到的吸水性树脂，在具有优异的吸水特性如优异的水性液体的扩散性及吸水速度、保水能力及干燥触感性等同时，还可降低水溶性成分含量及残存单体量。研究结果还发现，当将使用该吸水性树脂的吸水性树脂组合物用于例如卫生材料时，可提高吸水速度及保水能力等。避免该卫生材料的渗漏，从而完成了本发明。

即，为达到上述目的，本发明的吸水性树脂的制造方法的特征在于，在含有不饱和单体及交联剂的单体水溶液中，分散平均粒径 $1\ \mu\text{m} - 100\ \mu\text{m}$ 范围内的固体发泡剂后，使该不饱和单体聚合。

按照上述方法，即可廉价的简单地用工业方法得到既具有优异的吸水特性，如优异的水性液体的扩散性及吸水速度、保水能力及干燥触感性，同时水溶性成分量及残存单体量降低的吸水性树脂。

另外，为达到上述目的，本发明的吸水性树脂的特征是该树脂是平均粒径在 $10\ \mu\text{m} - 500\ \mu\text{m}$ 范围内的多孔性物质，且压力下吸水开始60分钟后的吸水量为 $25\ \text{g/g}$ 以上，水可溶性成分量为15重量%以下，残存单体量为 $500\ \text{ppm}$ 以下。

进而，为达到本发明的目的，本发明的吸水性树脂组合物的特征是其保水能力为 $20\ \text{g/g}$ 以上，吸水速度为120秒以下，加压下的透液速度为200秒以下。

上述结构可提供水性液体加压下的透液性及扩散性优良，不会发生凝胶堵塞

塞现象，且吸水速度及保水能力高的吸水性树脂及吸水性树脂组合物。

以下详细地说明本发明。

本发明中，作为原料使用的不饱和单体是水溶性的。作为不饱和单体的具体的例子为：

含酸基单体，如丙烯酸、 $\beta$ -丙烯酰氧丙酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、肉桂酸、山梨酸、2-(甲基)丙烯酰乙磺酸、2-(甲基)-丙烯酰丙磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、乙烯基膦酸、2-(甲基)丙烯酰氧乙基磷酸及其碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、烷基胺盐；

(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯，如(甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙基酯，及其季盐化合物（例如与烷基卤化物的反应物、与二烷基硫酸的反应物等）；

(甲基)丙烯酸二烷基氨基羟基烷基酯及其季盐化合物；

N-烷基乙烯基吡啶翁氯化物；

(甲基)丙烯酸羟基烷基酯，如(甲基)丙烯酸羟基甲基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯；

丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-n-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酰胺、聚(甲基)丙烯酸乙二醇单酯、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、N-丙烯酰哌啶、N-丙烯酰吡咯烷；

醋酸乙烯酯；

(甲基)丙烯酸烷基酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯。这些单体，可单独使用，也可将二种以上适当混合使用。

上述举出的含有丙烯酸盐系单体为主成分的不饱和单体，由于由其得到的吸

水性树脂的吸水特性进一步提高，所以是优选的。在此，所谓丙烯酸盐系单体是指丙烯酸和/或丙烯酸的水溶性盐。丙烯酸的水溶性盐是指中和率在30摩尔% - 100摩尔%范围内、优选的是50摩尔% - 99摩尔%范围内的丙烯酸的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐、羟基铵盐、胺盐、烷基胺盐、上述举出的水溶性盐中，钠盐及钾盐是更优选的。这些丙烯酸盐系单体可单独使用，另外，也可二种以上并用。

当不饱和单体含有丙烯酸盐系单体为主成分时，除丙烯酸盐系单体以外的单体的使用量，优选的是小于不饱和单体总量的40重量%，更优选的是小于30重量%，特别优选的是小于10重量%。以上述比例使用丙烯酸盐系单体以外的单体，可以使得到的吸水性树脂的吸水特性可进一步提高，同时还可进一步价廉地得到吸水性树脂。

本发明中，作为使上述不饱和单体聚合所用的交联剂，例如，可举出：分子内具有多个乙烯基的化合物；分子内具有至少一个乙烯基以及具有至少一个可与不饱和单体的羧基反应的官能基的化合物；分子内具有多个可与羧基反应的官能基的化合物。这些交联剂可单独使用，也可二种以上并用。

作为分子内具有多个乙烯基的化合物，具体地，例如可举出：N, N' - 亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、(聚)二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、(聚)二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸丙三醇酯、丙烯酸甲基丙烯酸丙三醇酯、三(甲基)丙烯酸乙烯化氧改性三羟甲基丙烷酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、N, N - 二烯丙基丙烯酰胺、氰酸三烯丙基酯、异氰酸三烯丙基酯、磷酸三烯丙基酯、三烯丙基胺、醋酸二烯丙基氧基酯、N - 甲基 - N - 乙基烯丙基丙烯酰胺、双(N - 乙基羧酸酰胺)、聚(甲基)烯丙氧基烷烃如四烯丙氧基乙烷。

作为在分子内具有至少1个乙烯基和至少1个可与羧基反应的官能基的化合物，例如可举出具有至少一个羟基及环氧基或阳离子基的乙烯基不饱和化合物。作为该化合物，具体地，例如可举出：(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、N - 羟甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯等。

作为在分子内具有多个可与羧基反应的官能基的化合物，例如可举出：至少具有至少二个羟基、环氧基、阳离子基或异氰酸酯基的化合物。作为该化合物，具体地可举出：例如(聚)乙二醇二缩水甘油基醚、丙三醇二缩水甘油基醚、乙

二醇、聚乙二醇、丙二醇、丙三醇、季戊四醇、乙二胺、碳酸亚乙酯、聚乙烯亚胺、硫酸铝等。

上述举出的交联剂中，更优选的是分子内具有多个乙烯基的水溶性化合物，如N，N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、(聚)二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、(聚)二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸丙三醇酯、丙烯酸甲基丙烯丙三醇酸酯、三(甲基)丙烯酸乙烯化氧改性三羟甲基丙烷酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸酯二季戊四醇酯、氰酸三烯丙基酯、异氰酸三烯丙基酯、磷酸三烯丙基酯、三烯丙基胺、聚(甲基)烯丙氧烷烃。

基于不饱和单体，交联剂的使用量根据不饱和单体及交联剂的组合等不同，但以100重量份的不饱和单体计，交联剂的使用量优选是在0.0001重量份-10重量份范围内，更优选的是在0.001重量份-5重量份范围内，特别优选的是在0.01重量份-2重量份范围内。若交联剂的使用量超过10重量份，得到的吸水性树脂的吸水量降低，同时，由于用后述的发泡剂发泡不充分，所以不好。另一方面，交联剂的使用量小于0.0001重量份时，得到的吸水性树脂的吸水速度及凝胶强度降低，同时水溶性成分量增加，而且难于控制发泡剂的发泡，所以不好。另外，若不使用交联剂，不饱和单体聚合时，得到的吸水性树脂的吸水特性以及该吸水性树脂吸水后的诸特性不能令人满意。

在交联剂存在下使不饱和单体聚合时，为了使得到的吸水性树脂的吸水特性提高的同时，有效地进行发泡剂的发泡，最好将上述不饱和单体及交联体作成水溶液。也就是，最好是使用水作为溶剂。该水溶液(以下称为单体水溶液)中的不饱和单体的浓度，优选的是在20重量%-65重量%范围内，更优选的是在25重量%-60重量%范围内，特别优选的是在30重量%-45重量%范围内。不饱和单体的浓度小于20重量%时，有可能增加得到有吸水性树脂的水溶性成分含量，同时，由于发泡剂发泡不充分，而不能提高吸水速度。另一方面，不饱和单体浓度超过65重量%时，难以控制反应温度及发泡剂的发泡。

可将水和可溶于水的有机溶剂一起作为单体水溶液中的溶剂。作为该有机溶剂，具体地可举出：甲醇、乙醇、丙酮、二甲亚砜、乙二醇单甲基醚、丙三醇、(聚)乙二醇、(聚)丙二醇、碳酸亚烃酯等。这些有机溶剂可单独使用，也可二种以上并用。

将有机溶剂与水并用时，如此控制该有机溶剂的使用量，使得所分散的发泡



无机化合物，例如碳酸盐，如碳酸氢钠、碳酸铵、碳酸氢铵、亚硝酸铵、碱性碳酸镁、碳酸钙等。这些发泡剂可单独使用；也可二种以上并用。上述举出的发泡剂中，优选的是含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐。含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐，在静置条件下可均匀分散在该单体水溶液中，并且不使用活性剂及水溶性聚合物等分散稳定剂（后述）即可将其平均粒径维持规定值不变，并不会引起沉降及漂浮、分离。而且，含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐对于丙烯酸盐系单体，表示出优异的分散性。

作为用上述通式（1）或通式（2）表示的含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐，具体地，可举出：例如2，2'-偶氮双（2-甲基-N-苯基丙脒）二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双[N-（4-氯苯基）-2-甲基-丙脒]二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双[N-（4-羟基苯基）-2-甲基丙脒]二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双[2-甲基-N-（苯基甲基）-丙脒]二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双[2-甲基-N-（2-丙烯基）丙脒]二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双（2-甲基丙脒）二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双[N-（2-羟基乙基）-2-甲基丙脒]二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双[2-（5-甲基-2-咪唑啉-2-基）丙烷]二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双[2-（2-咪唑啉-2-基）丙烷]二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双[2-（4，5，6，7-四氢-1H-1，3-二氮杂卓-2-基）丙烷]二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双[2-（3，4，5，6-四氢密啶-2-基）丙烷]二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双[2-（5-羟基-3，4，5，6-四氢密啶-2-基）丙烷]二丙烯酸盐、2，2'-偶氮双（2-[1-（2-羟基乙基）-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二丙烯酸盐等，但对此没有特别的限制。在上述举出的含氨基偶氮化合物的丙烯酸盐中，特别优选的是2，2'-偶氮双（2-甲基丙脒）二丙烯酸盐。

含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐，例如，在单体水溶液中析出后，通过过滤等方法而很容易地分离。另外，在单体水溶液中析出含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐时，在该单体水溶液中，根据需要，可添加贫溶剂，另外，也可进行冷却等。

作为上述发泡剂，可将预先配制好的发泡剂添加到单体水溶液中，或者，也可将该发泡剂的前体（以下称为发泡剂前体）溶解在单体水溶液中，根据需要，通过在该单体水溶液中通入二氧化碳气体及丙烯酸盐，由此在单体水溶液中而制得。也就是，通过在单体水溶液中使发泡剂前体和二氧化碳气体或丙烯酸盐进行反应而析出发泡剂。作为该丙烯酸盐，优选的是丙烯酸钠。另外，当不饱和单体是丙烯酸盐系单体时，该不饱和单体可以起到丙烯酸盐的作用。

上述含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐，具有发泡剂的功能和自由基聚合引发剂的作用。而且，通过在该含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐存在下，使不饱和单体聚合，可得到水溶性成分含量及残存单体量更低的吸水性树脂。也就是，通过使用含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐，可得到水溶性成分量为1.5重量%以下，优选的是1重量% - 10重量%范围内，而且，残存单体量降低到500ppm以下，优选的是到300ppm以下，特别优选的到100ppm以下的吸水性树脂。

上述发泡剂相对于不饱和单体的使用量，只要按照不饱和单体及发泡剂的组合等进行设定就可以，没有特别的限定。但以100重量份不饱和单体计，优选的是在0.05重量份 - 2.5重量份的范围内，更优选的是在0.01重量份 - 5重量份的范围内，特别优选的是在0.05重量份 - 2.5重量份的范围内。发泡剂的使用量在上述范围以外时，得到的吸水性树脂的吸水特性可能不充分。

另外，在聚合过程中，在单体水溶液中以分散状态存在的发泡剂的平均粒径，优选的是1 $\mu\text{m}$  - 100 $\mu\text{m}$ 的范围内，更优选的是在2 $\mu\text{m}$  - 50 $\mu\text{m}$ 的范围内，特别优选的是在3 $\mu\text{m}$  - 40 $\mu\text{m}$ 的范围内。通过将发泡剂的平均粒径设定在上述范围内，可将吸水性树脂的平均孔径调节在10 $\mu\text{m}$  - 500 $\mu\text{m}$ 的范围内，优选的是20 $\mu\text{m}$  - 400 $\mu\text{m}$ 的范围内、更优选的是3 - 300 $\mu\text{m}$ 的范围内，特别优选的是50 $\mu\text{m}$  - 200 $\mu\text{m}$ 范围内，由此可提高该吸水性树脂的吸水特性（例如水性液体的扩散性及吸水速度等）。也就是，通过设定发泡剂的平均粒径，可将吸水性树脂的平均孔径设定在所希望的范围内。

如果发泡剂的平均粒径小于1 $\mu\text{m}$ ，或如果发泡剂溶解到单体水溶液中，发泡不充分，吸水性树脂的平均孔径不能调节到所希望的范围内。另一方面，如果发泡剂的平均粒径大于100 $\mu\text{m}$ ，不能将吸水性树脂的平均孔径调节到所希望的范围内。此外，得到的吸水性树脂的凝胶强度降低，同时，水溶性成分含量不希望地增加。另外，通过使用激光式粒度分布计，可容易测定单体水溶液中的发泡剂的平均粒径。

上述发泡剂是无机化合物时，作为发泡剂前体，具体地，例如可举出氢氧化钙及氢氧化镁等。

上述发泡剂是含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐时，发泡剂前体是含氨基的偶氮化合物的盐酸盐，具体地，例如可举出2, 2' - 偶氮双(2 - 甲基 - N - 苯基丙脒)二盐酸盐、2, 2' - 偶氮双[N - (4 - 氯苯基) - 2 - 甲基丙脒]

二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 [N - (4 - 羟基苯基) - 2 - 甲基丙脒] 二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 [2 - 甲基 - N - (苯基甲基) - 丙脒] 二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 [2 - 甲基 - N - (2'-丙烯基) 丙脒] 二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 (2 - 甲基丙脒) 二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 [N - (2 - 羟基乙基) - 2 - 甲基丙脒] 二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 [2 - (5 - 甲基 - 2 - 咪唑啉 - 2 - 基) 丙烷] 二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 [2 - (2 - 咪唑啉 - 2 - 基) 丙烷] 二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 [2 - (4, 5, 6, 7 - 四羟基 - 1 H - 1, 3 - 二氮杂卓 - 2 - 基) 丙烷] 二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 [2 - (3, 4, 5, 6 - 四氢密啶 - 2 - 基) 丙烷] 二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 [2 - (5 - 羟基 - 3, 4, 5, 6 - 四氢密啶 - 2 - 基) 丙烷] 二盐酸盐、2, 2'-偶氮双 { 2 - [1 - (2 - 羟基乙基) - 2 - 咪唑啉 - 2 - 基] 丙烷 } 二盐酸盐等。这些含氨基的偶氮化合物的盐酸盐是热分解型偶氮类聚合引发剂。

另外, 含有氨基的偶氮化合物的盐酸盐, 如果在单体水溶液的溶解性低可引起沉降及漂浮、分离。因此, 若将该含氨基的偶氮化合物的盐酸盐直接作为发泡剂使用时, 不能得到吸水特性优良的吸水性树脂。

对将含氨基的偶氮化合物的盐酸盐和丙烯酸盐进行反应, 制成含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐的条件没有特别的限制, 但优选的是以下的条件。而且, 通过任意地设定这些条件, 并适当地调节含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐分散时的粒径, 可使得到的吸水性树脂的孔径调节成所希望的大小。

即, 制备温度设定在, 优选为  $-10^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$ , 更优选为  $0^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$ 。另外, 作为丙烯酸盐, 优选的是丙烯酸碱金属盐, 更优选的是丙烯酸钠。该丙烯酸盐的中和率, 优选的是 50 摩尔% 以上, 更优选的是 70 摩尔% 以上。而且, 在单体水溶液中的丙烯酸盐的浓度, 优选的是在 20 重量% - 饱和浓度的范围内, 更优选的是在 25 重量% - 饱和浓度的范围内。

另外, 在制备含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐时, 最好是搅拌单体水溶液。而且通过以 10 rpm 优选的是在 20 rpm - 10000 rpm 以上的速度搅拌单体水溶液, 可在短时间内制备出具有基本上均匀的粒径的含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐。制备的含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐可直接用于不饱和单体的聚合, 而不需要分离。

作为在单体水溶液中制备含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐的方法, 也就是, 将该含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐分散在单体水溶液的方法, 例如, 可举出以

下的方法。即，可举出在中和率为100%的丙烯酸盐中，添加含氨基的偶氮化合物的盐酸盐，制备含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐后，将未中和的丙烯酸等不饱和单体、交联剂及根据需要的溶剂与该丙烯酸盐混合而得到单体水溶液的方法；在预先调制好的单体水溶液中，添加含氨基的偶氮化合物的盐酸盐，及根据需要，添加丙烯酸盐，制备含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐分散在单体水溶液中的方法等。在这些方法中，后一方法由于可高效地得到含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐，且可成为更均匀的粒径，所以是理想的。另外，制备含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐后，通过在单体水溶液中添加水等溶剂，也可将该单体水溶液中的不饱和单体调节成所希望的浓度。

以下，对本发明的吸水性树脂的制造方法加以说明。

本发明的吸水性树脂是将发泡剂分散在单体水溶液中后，通过聚合（水溶液聚合）不饱和单体而得到的。

对将发泡剂分散到单体水溶液中的方法没有特别的限制。例如可举出：在单体水溶液中添加发泡剂而使其分散的方法；在单体水溶液中添加发泡剂前体后，在该单体水溶液中，制备和分散发泡剂的方法；通过将不饱和单体、交联剂及发泡剂添加到水等溶剂中，制备单体水溶液的同时，分散发泡剂的方法等。这些方法中，将发泡剂前体添加到单体水溶液中后，在该单体水溶液中，制备和分散发泡剂的方法，由于可得到吸水特性更优良的吸水性树脂，所以更理想。另外，在分散发泡剂时，可搅拌单体水溶液，也可不搅拌。

但是，当发泡剂是碳酸盐等无机化合物、不饱和单体含有以丙烯酸盐系单体为主成分时，由于该无机化合物和丙烯酸盐系单体的反应性比较高，所以将无机化合物分散到单体水溶液中及控制其粒径是困难的。在这种情况下希望使用表面活性剂及水溶性高分子等分散稳定剂，将无机化合物分散到单体水溶液中。

当发泡剂是碳酸盐时，作为适宜的分散稳定剂的例子包括：

亲水性有机溶剂例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙腈、二甲基甲酰胺；

水溶性聚合物，例如聚乙烯醇、淀粉及其衍生物、聚半乳甘露聚糖，纤维素如甲基纤维素及羟甲基纤维素、羟乙基纤维素及其衍生物，聚氧化烯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐；

阴离子表面活性剂，例如脂肪酸盐，如油酸钠及葵花油钾，烷基硫酸酯盐如月桂基硫酸钠及月桂基硫酸铵，烷基苯磺酸盐十二烷基苯磺酸钠盐，如烷基萘磺酸盐、二烷基硫化琥珀酸盐、烷基磷酸酯盐、萘磺酸甲醛缩合物、聚氧乙烯烷基硫酸酯盐；

非离子型表面活性剂，如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯酚醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、脂肪酸酯、氧化乙烯-氧化丙烯嵌段聚合物；

阳离子表面活性剂，如月桂胺乙酸酯及硬脂胺乙酸酯等烷基胺盐、月桂基三甲基铵氯化物及硬脂酸三甲基铵氯化物等季铵盐；

两性离子表面活性剂，如月桂基二甲基胺氧化物，但对以上所列的分散稳定剂没有特别的限制。这些分散稳定剂，可单独使用，也可二种以上并用。

在上述举出的分散稳定剂中，更优选的是从由水溶性聚合物及表面活性剂组成的一组中选出的至少一种，更优选的是水溶性聚合物和表面活性剂并用。另外，在水溶性聚合物中，更优选的是聚乙烯醇、淀粉及其衍生物、纤维素及其衍生物。特别优选的是聚乙烯醇及羟乙基纤维素。上述聚乙烯醇中，最优选的是部分皂化的聚乙烯醇。在表面活性剂中，最优选的是HLB为7以上的非离子型表面活性剂。

通过将上述分散稳定剂添加到单体水溶液中，可将碳酸盐等无机化合物（发泡剂）均匀地分散到单体水溶剂中，并将该无机化合物的平均粒径控制在 $1\ \mu\text{m}$  -  $100\ \mu\text{m}$  范围内。分散稳定剂对于发泡剂的使用量，按照发泡剂及分散稳定剂的组合等而合适的设定，对此没有特别的限制，但对于100重量份的不饱和单体，是5重量份以下，且对于100重量份的发泡剂，为500重量份以下，优选的是100重量份以下，更优选的是50重量份以下，特别优选的是10重量份以下。具体地，分散稳定剂的用量在0.01重量份-500重量份的范围内、优选的是在0.05重量份-100重量份的范围内、更优选的是在0.5重量份-50重量份的范围内，特别优选的是在0.5重量份-10重量份的范围内。

可通过公知的方法，使分散有上述发泡剂的单体水溶液中对不饱和单体聚合。作为聚合方法，例如，可采用使用自由基聚合引发剂的自由基聚合法、辐射引发聚合法、电子辐射引发聚合法、使用光敏剂的紫外线辐射引发聚合法等各种方法，

对此没有特别的限制。在上述方法中，由于自由基聚合法可定量且完全地聚合不饱和单体，所以是更优选的。

作为自由基聚合法，例如可采用在模具中进行的注塑型聚合、在皮带运输机上进行的薄层聚合、边将生成的含水凝胶聚合物细粉碎边进行聚合、逆相悬浮聚合、逆相乳化聚合、沉淀聚合、本体聚合等各种聚合形式。其中，由于在水溶液状态聚合不饱和单体的水溶液聚合，可容易控制聚合温度，所以更为优选。

将不饱和单体进行水溶液聚合时，可采用连续式聚合和分批式聚合中的任何一种方式，另外，也可在减压、加压、常压中的任何一种压力下进行。优选的是在氮气、氦气、氩气、二氧化碳气惰性气体的气流下进行聚合。

进行水溶液聚合时，将自由基聚合引发剂预先溶解或分散在单体水溶液中是更优选的。作为自由基聚合引发剂包括：

过氧化物，如过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯、二叔丁基过氧化物；

由上述过氧化物和亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐、甲脒磺酸、抗坏血酸等还原剂组合而成的氧化还原剂引发剂；

用上述通式 (1) 或通式 (2) 表示的含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐；和

上述含氨基的偶氮化合物的盐酸盐等偶氮系聚合引发剂等。这些自由基引发剂可单独使用，或二种以上并用。在将含氨基偶的氮化合物的丙烯酸盐作为自由基聚合引发剂使用时，与氧化还原剂引发剂并用是更为优选的。

自由基聚合引发剂相对于不饱和单体的使用量，根据不饱和单体及自由基聚合引发剂的组合等而不同，但对于100重量份不饱和单体，自由基聚合引发剂的用量优选设定在0.005重量份-5重量份的范围内，更优选的是在0.005重量份-5重量份的范围内，更优选的是在0.005重量份-2.5重量份的范围内。如果自由基聚合引发剂的使用量小于0.005重量份，未反应的不饱和单体变多，因此，得到的吸水性树脂中的残存单体量增加，所以是不好的。另一方面，如果自由基聚合引发剂的使用量超过5重量份，得到的吸水性树脂中的水溶性成分量增加，也是不好的。

聚合开始时的温度，根据使用的自由基聚合引发剂的种类而不同，但优选的是在 $0^{\circ}\text{C}$ — $40^{\circ}\text{C}$ 范围内，特别优选的是在 $10^{\circ}\text{C}$ — $30^{\circ}\text{C}$ 范围内。类似地，反应过程中的聚合温度，根据使用的自由基聚合引发剂的种类而不同，优选的是在 $40^{\circ}\text{C}$ — $120^{\circ}\text{C}$ 范围内，特别优选的是在 $50^{\circ}\text{C}$ — $110^{\circ}\text{C}$ 范围内。若聚合开始时的温度或反应过程中的聚合温度在上述范围之外，可能导致得到的吸水性树脂中残存单体量增加；难于控制发泡剂的发泡；进行过度的自身交联反应，吸水性树脂的吸水量降低等的不适当的问题。

对反应时间没有特别的限定，只要根据不饱和单体及交联剂、自由基聚合引发剂的组合或反应温度等的反应条件设定就可以。另外，对分散发泡剂后到使不饱和单体开始聚合的时间，没有特别的限制，但以较短时间为好。

进行水溶液聚合时，可搅拌单体水溶液，也可不搅拌，但在反应中，至少在规定时间内，将单体水溶液处于静置状态，可有效地进行发泡剂的发泡。而且，从聚合开始到聚合率达到10%以上的时间，优选的是达到30%以上的时间，更优选的是达到50%以上的时间、最优选的是达到聚合终了的时间内，将单体水溶液处于静置状态，以便有效地使发泡剂发泡。另外，将用上述通式(1)或通式(2)表示的含氨基的偶氮化合物的丙烯酸作为发泡剂使用时，从聚合开始到聚合终了时的时间，也就是，在全过程保持搅拌状态下，也可进行聚合。

通过上述聚合，生成作为不饱和单体(共)聚合物的含气泡的水凝胶。也就是，不饱和单体进行(共)聚合的同时，进行由交联剂的交联反应及由发泡剂的发泡，在(共)聚合物中，形成孔(空隙)，成为含气泡的水凝胶。

上述的含气泡水的凝胶，根据需要，在反应中或反应终了后，通过规定的方法，粉碎成约 $0.1\text{mm}$ —约 $50\text{mm}$ 左右的碎片。接着，为了进一步有效地发泡，可将该含气泡的水凝胶干燥。此外，也可在干燥过程中而不是在反应过程中进行发泡剂的发泡。

对于干燥温度没有特别的限制，但为了进一步有效地发泡，优选的是在 $100^{\circ}\text{C}$ — $300^{\circ}\text{C}$ 范围内，更优选的是在 $120^{\circ}\text{C}$ — $220^{\circ}\text{C}$ 范围内。另外，对干燥时间，虽没有特别地限制，但以10秒—3小时左右为宜。此外，在干燥前，可中和含气泡的水凝胶，也可进一步粉碎成更小的碎片。

作为干燥方法，可采用加热干燥、热风干燥、减压干燥、红外线干燥、微波干燥、转筒干燥机干燥、通过与疏水性有机溶剂共沸的脱水、使用高温水蒸汽的

高温干燥等各种方法，对此没有特别的限制。在上述举出的干燥方法中，更优选的是热风干燥及微波干燥，最优选的是微波干燥。若将微波照射在含气泡的水凝胶上时，由于气泡膨胀数倍-数十倍，所以可得到吸水速度进一步提高的吸水性树脂。

在将含气泡的水凝胶进行微波干燥时，优选的是将粉碎的该含气泡的水凝胶的厚度作成3 mm以上，更优选的是5 mm以上，特别优选的是10 mm以上。此外，微波干燥含气泡的水凝胶时，最好是将该含气泡的水凝胶作成具有上述厚度的片状。

通过上述聚合，也就是，通过上述制造方法，可廉价且容易地得到本发明的吸水性树脂。上述的吸水性树脂为多孔性的交联聚合物，在整个吸水性树脂上均匀地形成孔，其分子量较大，平均粒径在 $10\ \mu\text{m} - 500\ \mu\text{m}$ 范围内，优选的是在 $20\ \mu\text{m} - 400\ \mu\text{m}$ 范围内，更优选的是在 $30\ \mu\text{m} - 300\ \mu\text{m}$ 范围内，特别优选的是在 $50\ \mu\text{m} - 200\ \mu\text{m}$ 范围内。另外，通过微波干燥含气泡的水凝胶而得到的片状吸水性树脂，体积比重为 $0.01 / \text{cm}^3 - 0.5 \text{g} / \text{cm}^3$ 。

使用电子显微镜，通过对干燥后的吸水性树脂的断面进行分析可求出上述平均孔径。也就是，通过图象分析，作成表示吸水性树脂的孔径分布的直方图，从该直方图，可算出孔径的数学平均值，从而求出平均孔径。

由于吸水性树脂为具有上述平均孔径的多孔性物质，所以在无加压及加压下，可确保水性液体在该吸水性树脂内部移动的必要导液空间。因此，水性液体的透液性及扩散性优良，而且通过毛细管现象，可提高吸水速度及保水能力等。另外，由于吸水性树脂是多孔性物质，所以该吸水性树脂的形状，即使是颗粒状，也可维持水性液体通过颗粒间时的透液性，而不会发生所谓的凝胶堵塞现象。平均孔径比 $10\ \mu\text{m}$ 小是不优选的，因为水性液体的透液性及扩散性差。另外，平均孔径比 $500\ \mu\text{m}$ 大也是不优选的，因为吸水速度慢。

对吸水性树脂的形状及大小（粒径）没有特别的限制，并可根据该吸水性树脂的用途等适当的设定。吸水性树脂可以作成片状及块状等各种形状，但将该吸水性树脂用于卫生材料中时，优选是将其进行粉碎及分级等工序，以使其成为平均粒径在 $50\ \mu\text{m} - 1000\ \mu\text{m}$ 范围内、优选的是在 $150\ \mu\text{m} - 800\ \mu\text{m}$ 范围内，特别优选的是在 $200\ \mu\text{m} - 600\ \mu\text{m}$ 范围内的颗粒。另外，也可通过造粒操作将吸水性树脂作成颗粒状。

具有上述结构的吸水性树脂可用表面交联剂处理以形成共价键（二次交联），以进一步提高其表面附近的交联密度。对所述的表面交联剂没有特别的限制，只要其是具有多个与吸水性树脂具有的羧基反应，而形成共价键的官能基的化合物就可以。通过使用表面交联剂处理吸水性树脂，可进一步提高该吸水性树脂的透液性、吸水速度、加压下的吸水量及透液性（后述）。

对所述的表面交联剂没有特别的限制，其优选的例子包括：多元醇化合物、如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、1, 3 - 丙二醇、二丙二醇、2, 2, 4 - 三甲基 - 1, 3 - 戊二醇、聚丙二醇、丙三醇、聚丙三醇、2 - 丁烯 - 1, 4 - 二醇、1, 4 - 丁二醇、1, 5 - 戊二醇、1, 6 - 己二醇、1, 2 - 环己二甲醇、1, 2 - 环己二醇、三羟甲基丙烷、二乙醇胺、三乙醇胺、聚氧丙烯、氧乙烯 - 氧化丙烯嵌段共聚物、季戊四醇、山梨糖醇；

环氧化合物，如乙二醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、丙三醇聚缩水甘油基醚、二丙三醇缩水甘油基醚、聚丙三醇聚缩水甘油基醚、丙二醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚、缩水甘油；

多胺化合物，如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、聚乙烯 - 亚胺、聚酰胺 - 聚胺；

卤代环氧化合物如表氯醇、表溴醇、 $\beta$  - 甲基表氯醇；

上述多元胺化合物和上述卤代环氧化合物的缩合物；

聚异氰酸酯化合物，如2, 4 - 二异氰酸甲苯酯、二异氰酸六亚甲基酯；

聚恶唑啉化合物；如1, 2 - 亚乙烯双恶唑啉；

硅烷偶联剂，如 $\gamma$  - 缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$  - 氨基丙基三甲氧基硅烷；

碳酸亚烃酯化合物，如1, 3 - 二氧戊环 - 2 - 酮、4 - 甲基 - 1, 3 - 二氧戊环 - 2 - 酮、4, 5 - 二甲基 - 1, 3 - 二氧戊环 - 2 - 酮、4, 4 - 二甲基 - 1, 3 - 二氧戊环 - 2 - 酮、4 - 乙基 - 1, 3 - 二氧戊环 - 2 - 酮、4 - 羟甲基 - 1, 3 - 二恶烷 - 2 - 酮、4, 6 - 二甲基 - 1, 3 - 二恶烷 - 2 - 酮、

1, 3 - 二氧戊环 - 2 酮。在上述举出的表面交联剂中, 优选的是多元醇化合物、环氧化合物、多胺化合物、多胺化合物和卤代环氧化合物的缩合物及碳酸亚烃酯化合物。

这些表面交联剂可单独使用, 也可二种以上并用。而且, 在并用二种以上表面交联剂时, 通过使溶解度参数 (S P 值) 相互不同的第一表面交联剂及第二表面交联剂组合, 可得到吸水特性更优良的吸水性树脂。另外, 所谓的溶解度参数, 是表示化合物极性参数通常使用的值。

上述第一表面交联剂是可与吸水性树脂具有的羟基反应的溶解度参数为  $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{2/1}$  以上的化合物, 例如丙三醇。上述第二表面交联剂是可与吸水性树脂具有的羧基反应的, 溶解度参数小于  $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{2/1}$  的化合物, 例如乙二醇二缩水甘油醚。

表面交联剂相对于吸水性树脂的使用量, 根据吸水性树脂及表面交联剂组合等而不同, 但对于 100 重量份的干燥状态的吸水性树脂, 其用量在 0.01 重量份 - 5 重量份范围内, 优选的是在 0.05 重量份 - 3 重量份范围内。通过在上述用量范围内使用表面交联剂, 可进一步提高对于尿及汗、月经血等体液 (水性液体) 的吸水特性。如果表面交联剂的使用量比 0.01 重量份少, 几乎不能提高吸水性树脂表面附近的交联密度。另一方面, 如果表面交联剂的使用量比 5 重量份大, 该表面活性剂过剩, 因此不权不经济, 还有难以控制交联密度为适当值的问题。

对使用表面交联剂处理吸水性树脂的处理方法没有特别的限制。例如可举出: ① 在无溶剂下, 混合吸水性树脂及表面交联剂的方法; ② 在环己烷及戊烷等疏水性溶剂中分散吸水性树脂后, 再与表面交联剂混合的方法; ③ 在亲水性溶剂中, 溶解或分散表面活性剂后, 将该溶液或分散液喷雾或滴到吸水性树脂上进行混合的方法等。在这些处理方法中, 方法③更好。作为所述亲水性溶剂, 以水或水和可溶于水的有机溶剂的混合物为宜。

上述有机溶剂的例子包括:

低级醇, 如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇;

酮如丙酮; 醚, 如二恶烷、一元醇的乙烯氧 (E O) 加成物、四氢呋喃;

酰胺如N, N - 二甲基甲酰胺、 $\epsilon$  - 己内酰胺;

亚砷, 如二甲基甲酰胺。这些有机溶剂, 可单独使用, 也可二种以上并用。

亲水性溶剂相对于吸水性树脂及表面交联剂的使用量, 根据吸水性树脂及表面交联剂、亲水性溶剂的组合等不同, 但对于100重量份的吸水性树脂, 其用量控制在200重量份以下, 优选的是在0.01重量份-50重量份范围内, 更优选的是在0.1重量份-50重量份范围内, 特别优选的是在0.5重量份-20重量份范围内。

混合吸水性树脂及表面交联剂时所用的混合装置, 优选的是具有大的混合功率的装置以将两者均匀且确实地进行混合。作为上述混合装置, 例如可为圆筒型混合机、双层壁圆锥型混合器、高速搅拌型混合器、V字型混合器、带型混合器、螺旋型混合器、流动型炉转动盘混合器、气流型混合器、双腕型混合器、内部混合器、粉碎型混合器、旋转式混合器、螺旋型挤出器等。

使用表面交联剂处理吸水性树脂的处理温度及处理时间只要根据吸水性树脂及表面交联剂的组合所希望的交联密度等适当地设定就可以, 对此没有特别的限定。但处理温度以在0 $^{\circ}$ C-250 $^{\circ}$ C的范围内为宜。

使用表面交联剂处理吸水性树脂时, 根据需要, 也可进一步添加混合助剂。作为该混合助剂的例子, 可为不溶于水的微粒状的粉末、表面活性剂、有机酸、无机酸、聚氨基酸等。作为有机酸的例子, 例如可举出柠檬酸、乳酸、琥珀酸等饱和羧酸等。作为无机酸的例子例如可举出磷酸、硫酸、盐酸等。这些混合助剂, 可单独使用, 也可二种以上并用。对于混合助剂的用量没有特别的限制, 只要对于100重量份吸水性树脂, 在0.01重量份-5重量份范围内就可以。对吸水性树脂及表面交联剂和混合助剂的混合方法没有特别的限制。

通过形成共价键提高表面附近的交联密度的吸水性树脂, 也就是进行上述处理过的吸水性树脂, 通过阳离子化合物处理, 形成离子键(二次交联), 也可进一步提高其表面附近的交联密度。对上述阳离子性化合物没有特别的限制, 只要其能与吸水性树脂具有的羟基(也就是与表面交联剂没有反应的羧基)反应, 形成离子键的化合物就可以。通过使用阳离子性化合物处理吸水性树脂, 可进一步提高该吸水性树脂的吸水速度、扩散性、保水能力、干燥敏感性、加压下的吸水量等吸水特性。

所述的阳离子性化合物的例子为:

低分子量的多胺化合物, 如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺;

阳离子高分子电解质, 如聚乙烯亚胺、通过表卤醇改性成为水溶性的的改性聚乙烯亚胺、多聚胺、通过接枝亚乙基亚胺而改性的聚酰胺胺类、质子化聚酰胺-胺、聚醚胺、聚乙烯基胺、聚烷基胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基咪唑啉、聚乙烯基四氢吡啶、聚二烷基氨基烷基乙烯基醚、聚(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、聚烯丙基胺, 及其盐; 和

多价金属化合物, 如锌、钙、镁、铝、铁、锆的氢氧化物及氯化物、硫酸盐、碳酸盐。所述的离子化合物并不仅限于以上所述的那些化合物。这些阳离子性化合物, 可单独使用, 也可二种以上并用。在上述举出的阳离子性化合物中, 优选的是阳离子性高分子电解质及其盐。

阳离子性化合物相对于吸水性树脂的使用量, 根据吸水性树脂及阳离子性化合物的组合而不同, 但对于100重量份干燥状态的吸水性树脂, 其用量在0.01重量份-5重量份范围内, 优选的是在0.01重量份-3重量份范围内。通过在上述用量范围内使用阳离子性化合物, 可得到吸水速度、扩散性、保水能力、干燥触感性、加压下的吸水量等吸水特性进一步改进的吸水性树脂。使用阳离子性化合物处理吸水性树脂的处理方法, 与用上述表面交联剂处理时的处理方法相同。使用阳离子性化合物处理吸水性树脂时的处理温度及处理时间, 只要根据吸水性树脂及阳离子性化合物的组合, 及所希望的交联密度适当地加以设定, 就可以, 对此没有特别的限制, 但处理温度以室温为宜; 根据需要, 也可加热到50℃-100℃。

通过以上制造方法, 可廉价且简单和工业化地得到吸水性树脂。得到的吸水性树脂是多孔性物质, 其平均粒径在10 $\mu\text{m}$ -500 $\mu\text{m}$ 范围内。该吸水性树脂从开始吸水到60分钟后的加压下的吸水量为2.5g/g以上, 优选的是3.0g/g以上。另外, 该吸水性树脂的水溶性成分含量为1.5重量%以下, 优选的是在1重量%-10重量%范围内。进而, 该吸水性树脂的残存单体量为500ppm以下, 优选的是300ppm以下, 特别优选的是100ppm以下。由于吸水性树脂各种物性优良, 且物性之间的平衡良好, 所以加压下的透液性等吸水特性优良。

进一步地，在上述吸水性树脂中，根据需要，可添加除臭剂、香料、各种无机粉末、发泡剂、颜料、染料、亲水性短纤维、增塑剂、粘结剂、表面活性剂、肥料、氧化剂、还原剂、水、盐等，由此，对于吸水性树脂可给与各种功能。

本发明的吸水性树脂组合物可通过下述方法而得到：将上述的吸水性树脂进行粉碎及分级等工序，而将其平均粒径调节在 $50\ \mu\text{m} - 1000\ \mu\text{m}$ 范围内、优选的在 $150\ \mu\text{m} - 800\ \mu\text{m}$ 范围内，最优选的是在 $200\ \mu\text{m} - 600\ \mu\text{m}$ 范围内，将粒径在所述范围内的吸水性树脂颗粒和微粒状的无机粉末进行混合。该吸水性树脂组合物优选的是含有由丙烯酸盐系单体作为主成分的不饱和单体形成的吸水性树脂。

作为无机粉末，可使用对于水性液体等为惰性的物质，例如各种无机化合物的微粒、粘土矿物微粒等。该无机化合物优选的是对于水具有适当的亲和性，且是不溶于或难溶于水的。此类无机化合物的例子为金属氧化物，如二氧化硅及氧化钛、硅酸（盐）如天然沸石及合成沸石、高岭土、滑石、白土、膨润土等。其中，优选的是二氧化硅及硅酸（盐），特别优选的是通过库尔特计数器测定的平均粒径为 $200\ \mu\text{m}$ 以下的二氧化硅及硅酸（盐）。

无机粉末相对于吸水性树脂的使用量，根据吸水性树脂及无机粉末的组合等不同，但对于100重量份，吸水性树脂其用量在0.001重量份-10重量份范围内，优选的是在0.01重量份-5重量份范围内。对吸水性树脂和无机粉末的混合方法没有特别的限制，例如可采用干式混合法、湿式混合法等，但优选的是采用干式混合法。

对于具有上述结构的吸水性树脂组合物，其保水能力为 $20\ \text{g/g}$ 以上，吸水速度为120秒以下，加压下的透液速度为200秒以下。所述的吸水性树脂组合物可通过与纸浆等纤维质材料复合化（组合）而作成吸液制品。

对吸液物品没有特别的限制，其例子包括：纸尿布及卫生巾、失禁垫、创伤保护材料、创伤治愈材料等卫生材料（体液吸收物品）；宠物尿等的吸液物品；建材及土壤用保水材料、防水材料、充填材料、凝胶水囊等土木建筑用材料；滴液吸收材料及保鲜材料、保冷材料等的食品用物品；油水分离材料、防止结露材料、凝固材料等各种产业用物品；植物及土壤等的保水材料等农艺用的物品等。例如，纸尿布是通过将由不透过液体的防水材料组成的背面材料（内面材料）、上述吸水性树脂组合物及透过液体材料组成的顶层材（表面材料）按上述顺序叠

层和相互固定后，同时在该叠层物上，安装打折间（弹性部分）及所谓的拉锁等而形成。另外，对于纸尿裤也包括在对幼儿进行排尿、排便教育时所使用的纸尿裤的裤衩。

该吸水性树脂组合物即使在所谓的高密度条件下，也就是，吸水性树脂组合物对于吸水性树脂组合物及纤维使材料总量的比例为50重量%以上使用时，在加压下，也可确保水性液体在吸水性树脂内部移动所必需的导液空间。因此，可得到水性液体在加压下，透液性及扩散性优良，不发生凝胶堵塞现象，且通过毛细管现象，可提高吸水速度及保水能力等。因此，即使对于要求多次吸收水性液体的用途，例如吸收物品是卫生材料时，也可避免该卫生材料的渗漏现象。另外，可使卫生材料薄型化。

本发明进一步其他的目的、特征及优点，结合附图，通过如下所述可进一步了解。

#### 附图的简要说明

图1 是用于测定本发明吸水性树脂的一个性能，即加压下吸水量的测定装置的概略断面图。

图2 是用于测定本发明的吸水性树脂组合物的一个性能，即加压下透液速度的测定装置的概略断面图。

图3 是本发明的发泡剂之一，即2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二丙烯酸盐的核磁共振( $^1\text{H-NMR}$ )图。

图4 是上述2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二丙烯酸盐的红外吸收光谱(IR)图。

图5 是表示由实施例1 1 得到的吸水性树脂的颗粒结构的照片。

图6 是表示由实施例1 4 得到的吸水性树的断面结构的显微镜照片。

图7 是表示由比较例1 得到的吸水性树脂的颗粒结构的照图。

实施本发明的最佳方式

以下，用实施例及比较例进一步详细地说明本发明，但本发明不受其限制。另外，在以下说明中，只要没有特别声明，“份”表示“重量份”、“%”表示“重量百分数”。

吸水性树脂或吸水性树脂组合物的诸性能，用以下方法测定。在测定所述的性能时，使用颗粒状吸水性树脂，且调节粒度分布，以总量为100%计，为 $850\mu\text{m} - 500\mu\text{m}$ 范围内的颗粒为25-35%， $500\mu\text{m} - 150\mu\text{m}$ 范围内的颗粒为65%-75%、 $150\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ 范围内的颗粒为0%-10%。

另外，用上述通式(1)表示的作为含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐(发泡剂)的2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐的制备方法，如下所示。

### (1) 吸水性树脂的保水量

将0.2g吸水性树脂均匀地加入到测试袋(6cm×6cm)中，将袋的开口部分加热密封后，浸渍在0.9%氯化钠水溶液(生理食盐水)中。60分钟后，取出测试袋，用离心分离机，以1300rpm转速离心分离3分钟后，测定该袋的重量 $W_{1.0}$ (g)。另外，不使用吸水性树脂，进行同样的操作，测定此时的重量 $W_{0.0}$ (g)。然后，从重量 $W_{1.0}$ 和 $W_{0.0}$ ，用下式算出保水量(g/g)。

$$\begin{aligned} \text{保水量 (g/g)} \\ = (W_{1.0} \text{ (g)} - W_{0.0} \text{ (g)}) / \text{吸水性树脂的重量 (g)} \end{aligned}$$

### (2) 吸水性树脂的残存单体量

将去离子水100ml放入到容量为200ml的烧杯中后，通过边搅拌边加入1.0吸水性树脂，使该去离子水全部凝胶化。1小时后，通过在得到的凝胶中添加5ml磷酸水溶液，收缩凝胶。边搅拌收缩的凝胶，边用滤纸过滤，将滤液，也就是通过收缩生成的水，用高速液相色谱进行分析。

类似地，将已知浓度的单体水溶液作为标准液，同样地进行分析，得到校准曲线。然后，将该校准曲线设定成外部标准，考虑滤液的稀释倍率，求出吸水性树脂的残存单体量(ppm)。另外，该残存单体量是对于吸水性树脂的固形成

分的换算值。

### (3) 吸水性树脂的水溶性成分含量

将0.5 g 吸水性树脂分散到1000 ml 的去离子水中，搅拌16 小时后，用滤纸过滤。然后，用胶体滴定得到的滤液，求出水溶性成分含量 (%)。

### (4) 吸水性树脂的扩散速度 (扩散性)

首先，将各种试剂溶解到水中，制得含有600 ppm - 700 ppm 的钠阳离子、65 ppm - 75 ppm 的钙阳离子、55 ppm - 65 ppm 的镁阳离子、1,100 ppm - 1,200 ppm 的钾阳离子、240 ppm - 280 ppm 的磷、450 ppm - 500 ppm 的硫、1,100 ppm - 1,300 ppm 的氯，及1,300 ppm - 1,400 ppm 的硫酸根的水溶液，制成人工尿。

接着，在内径58 mm、深12 mm 的玻璃皿内，均匀地撒布1.0 g 吸水性树脂。然后，在该玻璃皿的中央部位，一次性地且慢慢地倾入温度为25 °C 的上述人工尿。用目视测定从倾入人工尿到确认该人工尿完全被吸水性树脂吸收的时间，将该时间作为扩散速度 (秒)。

### (5) 吸水性树脂的干燥触感性

在测定了上述扩散速度后的吸水性树脂，即吸收人工尿膨润了的吸水性树脂上面，叠层20 张预先测定重量的，直径为55 mm 的滤纸，在该滤纸上，放置500 g 重锤 (载荷重)，放置1 分钟。放置后，测定滤纸重量 (g)，求出重量增加量 (g)，评价干燥触感性。也就是，从膨润的吸水性树脂向滤纸转移的人工尿越少，滤纸重量的增加量越少。而且重量的增加量越少，对于膨润的吸水性树脂的触感就越干燥。也就是，所述的吸水性树脂的干燥触感性良好。

### (6) 吸水性树脂在加压下的吸水量

首先，参照图1 对测定加压下的吸水量所用的测定装置加以简单地说明。

如图1 所示，测定装置包括天平1、装置在该天平1 上的具有规定容量的容器2、外气吸入管3、由有机硅树脂制得的导管4、玻璃过滤器6 及装置在该玻

璃过滤器6 上的测定部5 。在上述容器2 的顶部具有开口部2 a ，在其侧面部具有开口部2 b ，在开口部2 a 插入外气吸入管3 ，另外，在开口部2 b 装有导管4 。另外，在容器2 中，装入规定量的人工尿1 2 。外气吸入管3 的下端部置于人工尿1 2 中。外气吸入管3 是为了使容器2 内的压力大致保持为大气压而设置的。上述的玻璃过滤器6 的直径为5 5 mm 。容器2 与玻璃过滤器6 通过导管4 相互连通。另外，玻璃过滤器6 的位置和高度相对于容器2 而设定。

上述测定部5 包括滤纸7 、支承圆筒9 、放置于该支承圆筒的底部的金属网1 0 及重锤1 1 。在测定部5 中，按照滤纸7 、支承圆筒9 （也就是金属网1 0 ）的顺序将其放置在玻璃过滤器6 上，在支承圆筒9 内部，即，金属网1 0 上，放置重锤1 1 。金属网1 0 是由不锈钢构成4 0 0 目的筛网（大小相当于3 8  $\mu\text{m}$  ）。测定时，在金属网1 0 上，均匀地撒布规定量及规定粒径的吸水性树脂1 5 。另外，将金属网1 0 的上表面，即金属网1 0 与吸水性树脂1 5 的接触面的高度，设成与外气吸入管3 的下端面3 a 的高度相等。调整重锤1 1 的重量，使金属网1 0 ，即吸水性树脂1 5 ，可均匀地加上5 0 g / c m<sup>2</sup> 的荷重。

使用上述结构的测定装置，测定加压下的吸水量。以下，对于测定方法加以说明。

首先，作好准备工作，例如将规定量的人工尿放入容器1 2 中，在容器2 插入外气吸入管3 。接着，在玻璃过滤器6 上放置滤纸7 。另外，与该放置动作的同时，在支承圆筒9 内部，即，金属网1 0 上，均匀地撒布0 . 9 g 吸水性树脂，在该吸水性树脂1 5 上放置重锤1 1 。

接着，在滤纸7 上，放置装有金属网1 0 ，也就是吸水性树脂1 5 及重锤1 的上述支承圆筒9 ，使其中心部与玻璃过滤器6 的中心部一致。

然后，用天平1 测定从在滤纸7 上放置支承圆筒9 时至6 0 分钟的时间期间内，该吸水性树脂1 5 吸收的人工尿1 2 的重量 $W_2$  (g) 。另外，不使用吸水性树脂1 5 ，进行相同的操作，用天平1 ，测定此时的重量，也就是，除吸水性树脂1 5 以外的其他元件，例如滤纸7 等吸收的人工尿1 2 的重量，作为空白重量 $W_3$  (g) 。然后，由这些重量 $W_2$  和 $W_3$  ，按照下式算出加压下的吸水量 (g / g) :

$$\begin{aligned} & \text{加压下的吸水量 (g / g)} \\ & = (\text{重量 } W_2 \text{ (g)} - \text{重量 } W_3 \text{ (g)}) / \text{吸水性树脂的重量 (g)} . \end{aligned}$$

### (7) 吸水性树脂组合物的保水能力

将0.2 g 吸水性树脂组合物, 均匀地装入试验袋 (6 cm × 6 cm) 中, 将其开口部热封后, 浸渍在0.9 % 氯化钠水溶液 (生理食盐水) 中。60 分钟后, 取出试验袋, 用离心分离机以250 G 的速度离心分离3 分钟后; 测定该袋的重量 $W_{1.6}$  (g)。另外, 不使用吸水性树脂组合物, 进行相同的操作, 测定此时的重量 $W_{0.6}$ 。然后, 从重量 $W_{1.6}$  和 $W_{0.6}$ , 用下式算出保水能力 (g / g) :

保水能力 (g / g)

$$= (\text{重量 } W_{1.6} \text{ (g)} - \text{重量 } W_{0.6} \text{ (g)}) / \text{吸水性树脂组合物的重量 (g)}。$$

### (8) 吸水性树脂组合物的吸水速度

在内径50 mm、高70 mm 的有底圆筒状的聚丙烯杯子中, 装入1.0 g 吸水性树脂组合物。接着, 在杯子中, 注入生理食盐水2.8 g。然后, 测定从注入生理食盐水时到该生理食盐水被吸水性树脂组合物完全吸收看不见时的时间。重复3 次该测定, 将其平均值作为吸水速度 (秒)。

### (9) 吸水性树脂组合物在加压下的透液速度 (透液性)

首先, 参照图2 对加压下测定透液速度所用的测定装置加以简单地说明。

如图2 所示, 该测定装置包括玻璃柱20、加压棒21 及重锤22。玻璃柱20 为内径1 英寸、高400 mm 的圆筒。在该玻璃柱20 的下部, 设置开闭自如的考克 (c o c k) 25。另外, 在玻璃柱20 内部, 插入玻璃过滤器27, 以便充填吸水性树脂组合物30。玻璃过滤器27 的目数是# G2。进而, 在玻璃柱20 上, 标记出标准线L 和M。标准线L 标记在距玻璃过滤器27 上面高150 mm 处, 标准线M 标记在距玻璃过滤器27 上面高100 mm 处。然后, 在玻璃柱20 中, 装入规定量的生理食盐水29。另外, 作为玻璃柱20, 使用 B I O - C O L U M N C F - 3 0 K (商品名: 株式会社井内盛荣堂制, 目录编号22-635-07)。

在加压棒21 的上端部, 固定着可放置重锤22 的载置板23。载置板23 是具有比玻璃柱20 内径稍小直径的圆板。上述加压棒21 的长度具有使载置板

### 2 3 不淹没在生理食盐水中的长度。

另外，在加压棒2 1 的下端，固定有加压板2 4 。加压板2 4 是直径约1 英寸、厚度1 0 m m 的圆板，同时有6 4 个从上面贯通到下面的孔2 4 a 。上述的孔2 4 a 的直径是1 m m ，以约2 m m 的间隔设置。因此，生理食盐水2 9 ，通过孔2 4 a ，可从加压板2 4 的上面侧流入到下面侧。

上述的加压棒2 1 ，也就是，加压板2 4 可在玻璃柱2 0 内上下方向移动。另外，在加压板2 4 的下表面，设有玻璃过滤器2 6 。玻璃过滤器2 6 的目数为# G O 。

调整重锤2 2 的重量，使对于膨润了的吸水性树脂组合物3 0 可均匀地加上 $2 4 . 5 \text{ g} / \text{c m}^2$  的荷重。

使用上述结构的测定装置，测定在加压下的透液速度。测定方法在以下加以说明。

首先，关闭考克2 5 ，在玻璃柱管2 0 内，插入玻璃过滤器2 7 后，在该玻璃柱管2 0 内充填0 . 5 g 吸水性树脂组合物。接着，在玻璃柱2 0 内，加入不能被吸水性树脂组合物3 0 吸收（即过量）的生理食盐水2 9 ，使吸水性树脂组合物3 0 膨润。

在约1 小时后，充分沉降吸水性树脂组合物3 0 ，其膨润成为平衡状态，然后在玻璃柱2 0 内插入加压棒2 1 。也就是，在膨润的吸水性树脂组合物3 0 和玻璃过滤器2 6 之间，边排出空气，使之不存留，边将加压板2 4 放置在吸水性树脂组合物3 0 上。接着，在载置板2 3 上，放上重锤2 2 以使吸水性树脂组合物3 0 受压。

接着，加入生理食盐水2 9 ，调节从玻璃过滤器2 7 的上面（吸水性树脂组合物3 0 的最下部）到液段的高度（液深）H 为2 0 0 m m 。

然后，打开考克2 5 以排出生理食盐水2 9 ，测定生理食盐水2 9 的液面从通过标准线L 时到通过标准线M 时的时间。此外，从通过标准线L 到通过标准线M 时排出的生理食盐水2 9 的量大约是2 5 m l （实测值）。

上述的测定重复3 次，将其平均值作为加压一下的透液速度（秒）。另外，

在不使用吸水性树脂组合物30，进行相同的测定，此时，吸液速度是10秒。

### (10) 2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二丙烯酸盐的制备方法

将36份作为发泡剂前体的2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐的10%水溶液，保持在20℃，在以1200rpm的速度搅拌的同时，添加6.7份作为丙烯酸盐的丙烯酸钠的37%水溶液。添加数秒钟后，水溶液变成白浊状，生成平均粒径为10μm的白色微粒状固体。微粒状固体均匀地分散在水溶液中。

通过过滤上述水溶液，分离出约2.2份的所述微粒状固体，接着，通过水洗以使其纯化。测定得到的微粒状固体的紫外线吸收光谱(UV)，在365nm处确认偶氮基特有的吸收。另外对该微粒状固体进行元素分析，同时测定<sup>1</sup>H-NMR(核磁共振)，及红外吸收光谱(IR)。在进行上述<sup>1</sup>H-NMR测定时，使用重水作为溶剂。

其结果是可确认上述微粒状固体是用通式(1)表示的含氨基的偶氮化合物的丙烯酸盐(发泡剂)的2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二丙烯酸盐。其<sup>1</sup>H-NMR谱图如图3所示。IR的谱图如图4所示。

### 实施例1

首先，将38.6份作为不饱和单体的丙烯酸及40.9份37%丙烯酸钠水溶液、0.48份作为交联剂的三丙烯酸三甲基丙烷酯及去离子水5.3份混合以制备单体水溶液。也就是，该单体溶液是中和率为75摩尔%的丙烯酸盐系单体的38%水溶液。

将上述的单体水溶液保持在25℃，不断向液体中吹入氮气(鼓泡)，排出溶解氧。接着，边搅拌，边向单体水溶液中添加4.3份作为发泡剂前体的2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐的10%水溶液。然后，在氮气气流下，在温度25℃下搅拌该水溶液。

搅拌开始约7分钟后，水溶液变成白浊状，生成平均粒径为9μm的白色微粒状固体。该微粒状固体是作为发泡剂的2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二丙烯酸盐。然后，在搅拌开始10分钟后，单体水溶液的固形成分，也就是2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二丙烯酸盐的生成量基于丙烯酸盐系单体是

0.29%。2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐均匀地分散在单体水溶液中。

此时(搅拌开始10分钟后),边搅拌单体水溶液,边添加2.6份作为氧化还原引发剂(自由基聚合引发剂)的过硫酸钠的10%水溶液及1份L-抗坏血酸的1%水溶液。然后,充分搅拌后,静置该单体水溶液。

在添加过硫酸钠水溶液约10分钟后,单体水溶液的温度达到约89°C。然后,在维持温度为70°C-80°C时,将单体水溶液静置10分钟,然后使丙烯酸盐系单体聚合。由此,得到成为多孔性的交联聚合物的含气泡的水凝胶。

将得到的含气泡的水凝胶取出,粉碎成约20mm-1mm大小的片后,使用热风干燥机,在150°C下进行热风干燥。接着,用辊磨粉碎干燥物,进而用JIS规格的标准筛(850 $\mu$ m)进行分级,得到本发明的吸水性树脂。

电子显微镜照片证实上述吸水性树脂是多孔性物质。该吸水性树脂的平均孔径是60 $\mu$ m。另外,用上述方法测定吸水性树脂的诸特性。结果是,保水量是29g/g、残余单体含量为200ppm、水溶性成分含量为9%、扩散速度为33秒、干燥触感性为4.3g、加压下的吸水量为11g/g。上述结果如表1所示。

## 实施例2

首先,将38.6份丙烯酸、409份丙烯酸钠的37%水溶液、1.08份作为交联剂的聚二丙烯酸乙二醇酯及53份去离子水混合以制备单体水溶液。也就是,该单体水溶液是中和率为75摩尔%的丙烯酸盐系单体的38%水溶液。

将上述单体水溶液保持在25°C,不断向液体中吹入氮气,排出溶解的氧。接着,边搅拌,边向单体溶液中添加4.3份2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐的10%水溶液。然后,在氮气流下,在25°C下,搅拌该水溶液。

在搅拌开始约7分钟后,水溶液变成白浊状,生成平均粒径为9 $\mu$ m的白色微粒状的2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐。在搅拌开始10分钟后,2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐基于丙烯酸盐系单体的生成量为0.29%。2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐均匀地分散到单体水溶液中。

此时，边搅拌单体水溶液，边添加2.6份过硫酸钠的10%水溶液及1份L-抗坏血酸的1%水溶液。添加后，继续搅拌单体水溶液。

添加过硫酸钠水溶液约10分钟后，单体水溶液的温度达到约79℃。然后，维持温度为70℃-80℃，搅拌单体水溶液10分钟后，使丙烯酸盐系单体聚合。由此，得到含气泡的水凝胶。

将得到的含气泡的水凝胶取出，进行与实施例1相同的操作，得到吸水性树脂。上述吸水性树脂的平均孔径为70μm。另外，用上述方法，测定吸水性树脂的诸特性，结果是，保水量为33g/g、残存单体量为170ppm、水溶性成分量为6%、扩散速度为30秒、干燥触感性为3.9g、加压下的吸水量为12g/g。上述结果如表1所示。

### 实施例3

首先，与实施例2相同，制备单体水溶液。将上述单体水溶液保持在温度25℃，向液体中吹入氮气，排出溶解氧。接着，边搅拌，边向单体水溶液中添加2.1份2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐的10%水溶液。然后，在氮气流下，在25℃搅拌该水溶液。

搅拌开始约1分钟后，水溶液变成白浊状，生成平均粒径为10μm的白色微粒状的2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐。然后，在搅拌开始5分钟后，2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐基于丙烯酸酯单体的生成量是1.4%。2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐均匀地分散到单体水溶液中。

此时，边搅拌单体水溶液，边添加2.6份过硫酸钠的10%水溶液及1份L-抗坏血酸的1%水溶液。添加后，继续搅拌单体水溶液。

在添加过硫酸钠水溶液约7分钟后，单体水溶液的温度达到约82℃。其后，将温度维持到70℃-80℃，继续搅拌单体水溶液10分钟，使丙烯酸盐系单体聚合。由此，得到含气泡的水凝胶。

将得到的含气泡的水凝胶取出，进行与实施例1相同的操作，得到吸水性树脂。上述吸水性树脂的平均孔径为70μm。另外，用上述方法，测定吸水性树

脂的诸特性，结果是，保水量为27 g / g、残存单体量为120 ppm、水溶性成分量为5%、扩散速度为37秒、干燥触感性为4.1 g、加压下的吸水量为11 g / g。上述结果如表1所示。

#### 实施例4

首先，将18份丙烯酸、190份丙烯酸钠的37%水溶液、0.154份作为交联剂的N，N'-亚甲基双丙烯酰胺及21份去离子水混合以制备单体水溶液。也就是，该单体水溶液是中和率为75摩尔%的丙烯酸盐系单体的38%水溶液。

将上述单体水溶液保持在25℃，不断向液体中吹入氮气，排出溶解的氧。接着，边搅拌，边向单体溶液中添加1.34份用上述的制备方法制得的粉末状2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐。然后，在氮气流下，在25℃搅拌该水溶液。2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐均匀地分散在单体水溶液中。

接着，边搅拌单体水溶液，边添加1.2份过硫酸钠的10%水溶液及0.5份L-抗坏血酸的1%水溶液。添加后，继续搅拌单体水溶液。

在添加过硫酸钠水溶液约13分钟后，单体水溶液的温度达到约92℃。然后，维持温度为60℃-80℃，继续搅拌单体水溶液1小时，使丙烯酸盐系单体聚合。由此，得到含气泡的水凝胶。

将得到的含气泡的水凝胶取出，进行与实施例1相同的操作，得到吸水性树脂。上述吸水性树脂的平均孔径为65 μm。另外，用上述方法，测定吸水性树脂的诸特性，结果是，保水量为27 g / g、残存单体量为220 ppm、水溶性成分量为9%、扩散速度为25秒、干燥触感性为4.3 g、加压下的吸水量为9 g / g。上述结果如表1所示。

#### 实施例5

首先，将21.6份丙烯酸、178份丙烯酸钠的37%水溶液、0.046份N，N'-亚甲基双丙烯酰胺、0.18份作为水溶性高分子（分散稳定剂）的羟乙基纤维素，及50份去离子水混合以制备单体水溶液。也就是，该单体水溶液是中和率为70摩尔%的丙烯酸盐系单体的38%水溶液。

将上述单体水溶液的温度保持在25℃，向液体中吹入氮气（鼓泡），排出溶解的氧。接着，边搅拌，边向单体溶液中添加0.18份作为表面活性剂（分散稳定剂）的聚氧乙烯山梨糖酸单硬脂酸酯及2.63份作为发泡剂的重质碳酸钙。碳酸钙的平均粒径是3 μm并均匀地分散在单体水溶液中。

然后，在氮气流下，温度为25℃，边搅拌该水溶液，边添加1:2份过硫酸钠的10%水溶液及0.5份L-抗坏血酸的1%水溶液。充分搅拌后，静置该单体水溶液。

在添加过硫酸钠水溶液约10分钟后，单体水溶液的温度达到约99℃。然后，维持温度为60℃-80℃，静置单体水溶液达10分钟后，使丙烯酸盐系单体聚合。由此，得到含气泡的水凝胶。

取出得到的含气泡的水凝胶，进行与实施例1相同的操作，得到吸水性树脂。上述吸水性树脂的平均孔径为250 μm。另外，用上述方法，测定吸水性树脂的诸特性，结果是，保水量为45 g/g、残存单体量为520 ppm、水溶性成分量为13%、扩散速度为24秒、干燥触感性为4.5 g、加压下的吸水量为8 g/g。上述结果如表1所示。

#### 比较例1

首先，以与实施例1相同的方式制备单体水溶液。将上述单体水溶液保持在25℃，向液体中吹入氮气，排出溶解氧。接着，边搅拌、边向单体中溶液中添加4.3份2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐的10%水溶液，并使其溶解。然后，马上搅拌单体水溶液，同时添加2.6份过硫酸钠的10%水溶液及1份L-抗坏血酸的1%水溶液。添加后，继续搅拌单体水溶液，接着，在聚合开始时，静置该单体水溶液。也就是，在不使用本发明的发泡剂的条件下，使丙烯酸盐系单体聚合。

在添加过硫酸钠水溶液约10分钟后，单体水溶液的温度达到约95℃。然后，维持温度为70℃-85℃，继续搅拌单体水溶液10分钟，使丙烯酸盐系单体聚合。由此，得到实质上没有气泡的水凝胶。另外，该水凝胶只具有2 mm-4 mm大小的很少的气泡。

将得到的含气泡的水凝胶取出，进行与实施例1相同的操作，得到吸水性树脂。上述比较用的吸水性树脂没有孔。另外，用上述方法，测定比较用的吸水性

树脂的诸特性，结果是，保水量为29 g / g、残存单体量为540 ppm、水溶性成分量为14%、扩散速度为66秒、干燥触感性为6.1 g、加压下的吸水量为7 g / g。因此，上述比较用的吸水性树脂，扩散速度及干燥触感性差。上述结果如表1所示。另外，粒径为300 μm - 600 μm范围的比较用的吸水性树脂颗粒结构的电子显微镜照片如图7所示。

## 比较例2

首先，将21.6丙烯酸、178份丙烯酸钠的37%水溶液、0.046份N, N'-亚甲基双丙烯酰胺，及50份去离子水混合以制得单体水溶液。单体水溶液保持在25℃，向液体中吹入氮气，排出溶解氧。接着，边搅拌、边向单体水溶液中添加2.63份发泡剂碳酸钠。

由于发生二氧化碳气体，搅拌下立即向单体水溶液中添加1.2份过硫酸钠的10%水溶液及0.5份L-抗坏血酸的1%水溶液。添加后，继续搅拌单体水溶液。在本例中，碳酸钙没有分散到单体水溶液中。

在添加过硫酸钠水溶液约10分钟后，单体水溶液的温度达到约97℃。然后，维持其温度在60℃-80℃，继续搅拌单体水溶液10分钟，使丙烯酸盐系单体聚合。由此，得到含气泡的水凝胶。

取出得到的含气泡的水凝胶，进行与实施例1相同的操作，得到吸水性树脂。上述比较用的吸水性树脂的平均孔径为约600 μm。另外，用上述方法，测定比较用的吸水性树脂的诸特性，结果是，保水量为40 g / g、残存单体量为3400 ppm、水溶性成分量为17%、扩散速度为47秒、干燥触感性为6.5 g、加压下的吸水量为7 g / g。因此，上述比较用的吸水性树脂，残存单体量及水溶性成分量多，且扩散速度及干燥触感性差。上述结果如表1所示。

## 实施例6

将实施例1得到的吸水性树脂进行二次交联处理。首先，将0.05份作为表面交联剂的乙二醇二缩水甘油基醚及0.75份丙三醇和0.5份作为混合助剂的乳酸和3份作为亲水性溶剂的水以及0.75份异丙醇混合以制得一混合液。

接着，将100份实施例1得到的吸水性树脂及上述的混合液混合，在195℃加热处理得到的混合物20分钟。由此，在表面附近形成共价键，得到

交联密度高的吸水性树脂，也就是进行二次交联处理的吸水性树脂。上述吸水性树脂的平均孔径为 $60\ \mu\text{m}$ 。另外，由上述方法，测定吸水性树脂的诸特性，结果是，保水量为 $27\ \text{g/g}$ 、残存单体量为 $180\ \text{ppm}$ 、水溶性成分量为 $9\%$ 、扩散速度为 $28$ 秒、干燥触感性为 $3.4\ \text{g}$ 、加压下的吸水量为 $30\ \text{g/g}$ 。上述结果如表1所示。

### 实施例7

将实施例2得到的吸水性树脂，进行二次交联处理。首先，将1份丙三醇、3份水及 $1.75$ 份异丙醇混合以制得一混合液。

接着，将 $100$ 份实施例2得到的吸水性树脂和上述的混合液混合，在 $195\ ^\circ\text{C}$ 加热处理得到的混合物 $25$ 分钟。由此，在表面附近形成共价键，得到交联密度高的吸水性树脂，也就是进行二次交联处理的吸水性树脂。上述吸水性树脂的平均孔径为 $70\ \mu\text{m}$ 。另外，由上述方法，测定吸水性树脂的诸特性，结果是，保水量为 $30\ \text{g/g}$ 、残存单体量为 $160\ \text{ppm}$ 、水溶性成分量为 $6\%$ 、扩散速度为 $30$ 秒、干燥触感性为 $2.9\ \text{g}$ 、加压下的吸水量为 $31\ \text{g/g}$ 。上述结果如表1所示。

### 实施例8

将实施例3得到的吸水性树脂进行二次交联处理。首先，将 $0.05$ 份乙二醇二缩水甘油基醚、 $0.75$ 份丙三醇、 $0.5$ 份作为混合助剂的聚天冬氨酸、 $3$ 份水以及 $5$ 份异丙醇混合以制得一混合液。

接着，将 $100$ 份实施例3得到的吸水性树脂和上述的混合液混合，在 $195\ ^\circ\text{C}$ 加热处理得到的混合物 $15$ 分钟。由此，在表面附近形成共价键，得到交联密度高的吸水性树脂，也就是进行二次交联处理的吸水性树脂。上述吸水性树脂的平均孔径为 $70\ \mu\text{m}$ 。另外，由上述方法，测定吸水性树脂的诸特性，结果是，保水量为 $26\ \text{g/g}$ 、残存单体量为 $120\ \text{ppm}$ 、水溶性成分量为 $5\%$ 、扩散速度为 $35$ 秒、干燥触感性为 $3.3\ \text{g}$ 、加压下的吸水量为 $29\ \text{g/g}$ 。上述结果如表1所示。

### 实施例9

将实施例6得到的吸水性树脂，进行二次交联处理。即，将 $100$ 份实施例

6 得到的吸水性树脂和5 份重均分子量为7 万的聚乙烯的30 %水溶液混合, 加热处理得到的混合物。由此, 在表面附近形成离子键, 得到交联密度更高的吸水性树脂。得到的吸水性树脂的诸特性, 比处理前的吸水性树脂的诸特性进一步提高。

另外, 对于由实施例7 及实施例8 得到的吸水性树脂进行与上述处理相同的处理。得到的吸水性树脂的各种性能比处理前的吸水性树脂的各种性能进一步提高。

### 比较例3

将比较例2 得到的比较用的吸水性树脂进行二次交联。首先, 将0.05 份乙二醇二缩水甘油基醚、0.75 份丙三醇、0.5 份乳酸、3 份水及0.75 份异丙醇混合以制得一混合液。

接着, 将100 份比较例2 得到的比较用的吸水性树脂与上述的混合液混合, 在195 °C加热处理得到的混合物20 分钟。由此, 在表面附近形成共价键, 得到交联密度高的吸水性树脂, 也就是进行二次交联处理的吸水性树脂。上述吸水性树脂的平均孔径为600  $\mu\text{m}$ 。另外, 由上述方法, 测定吸水性树脂的诸特性, 结果是, 保水量为35 g / g、残存单体量为3400 ppm、水溶性成分量为17 %、扩散速度为40 秒、干燥触感性为5.5 g、加压下的吸水量为23 g / g。因此, 上述比较用的吸水性树脂的残存单体量及水溶性成分量多、且扩散速度及干燥触感性差。上述结果如表1 所示。

表 1

		保水量 g/g	残存单量 ppm	水溶性量 成 %	扩散速度 秒	干燥触感 性 g	加压吸 下水的 量 g/g	平均孔 径 $\mu\text{m}$
实 施 例	1	29	200	9	33	4.3	11	60
	2	33	170	6	30	3.9	12	70
	3	27	120	5	37	4.1	11	70
	4	27	220	9	25	4.3	9	65
	5	45	520	13	24	4.5	8	250
	6	27	180	9	28	3.4	30	60
	7	30	160	6	30	2.9	31	70
	8	26	120	5	35	3.3	29	70
比 较 例	1	29	540	14	63	6.1	7	-
	2	40	3400	17	47	6.5	7	600
	3	35	3400	17	40	5.5	23	600

实施例 10

将 166 份丙烯酸钠的 3.7% 水溶液保持在 25°C，向液体中吹入氮气，排出溶解氧。接着，边搅拌，边向上述溶液中添加 4.7 份 2, 2'-偶氮双(2-

甲基丙脒) 二盐酸盐的10%水溶液。然后, 在氮气流下, 温度为25℃时, 搅拌该水溶液。

在开始搅拌约1分钟后, 水溶液变成白浊状, 生成平均粒径为15 μm的白色微粒状的2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐。2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐均匀地分散在水溶液中。

在此时, (搅拌开始1分钟后), 在搅拌水溶液的同时, 将4.25份丙烯, 及5.23份三羟甲基丙烷三丙烯酸酯混合, 并使其溶解, 制得分散了2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐的单体水溶液(以下, 简称单体水溶液)。也就是, 该单体水溶液是中和率为75摩尔%的丙烯酸盐系单体的38%水溶液。

同时, 以装有搅拌器、回流冷凝器、温度计、滴液漏斗及氮气导入管的2 L可分离烧瓶作为反应容器。在该容器中, 加入4 g作为分散稳定剂的脂肪酸蔗糖酯(商品名: DK-酯F-50, 第一工业制药株式会社制)和2 L环己烷溶剂。另外, 在滴液漏斗中, 装入300 g上述单体水溶液。

然后, 在以230 r p m的速度搅拌环己烷溶液的同时, 滴入单体水溶液使其分散和悬浮。接着, 在60℃下, 搅拌该环己烷溶液2小时, 逆相悬浮聚合丙烯酸盐系单体。然后, 通过与环己烷共沸, 除去(共沸脱水)由反应生成的水。通过过滤上述环己烷溶液, 得到平均粒径为数百 μm的球状吸水性树脂, 即本发明的吸水性树脂。

上述吸水性树脂的平均孔径为50 μm。另外, 用上述方法, 测定吸水性树脂的诸性能, 结果是, 保水量为30 g/g、残存单量为70 p p m、水溶性成分量为9%、扩散速度为40秒, 干燥触感性为4.5 g、加压下的吸水量为10 g/g。上述结果如表2所示。

### 实施例1

首先, 将2.16份丙烯酸, 4.321份丙烯酸钠的37%水溶液、5.8份聚二丙烯酸乙二醇酯、及8.87份水混合以制得单体水溶液。也就是, 该单体水溶液是中和率为85摩尔%的丙烯酸盐系单体的约33%的水溶液。

将上述单体水溶液保持在25℃, 向液体中吹入氮气, 排出溶解选。接着, 在搅拌下向单体水溶液中添加4.0份2, 2'-偶氮双(2-甲基氧。接着, 在

搅拌下向单体水溶液中添加40份2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐的10%水溶液。然后, 在氮气流下, 温度为25℃时搅拌该水溶液。

在搅拌开始约6分钟后, 水溶液变成白浊状, 生成平均粒径为7 μm的白色微粒状的2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐。2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐均匀地分散在单体水溶液中。

此时, 在搅拌单体水溶液的同时, 添加28份过硫酸钠的10%水溶液及1.3份L-抗坏血酸的1%水溶液。添加后, 继续搅拌单体水溶液。

在添加过硫酸钠水溶液约30秒后, 丙烯酸盐系单体开始聚合。由此, 得到含气泡的水凝胶。

取出得到的含气泡的水凝胶, 进行与实施例1相同的操作, 得到吸水性树脂。所述吸水性树脂的平均孔径为150 μm。另外, 所述吸水性树脂的平均孔径为150 μm。另外, 用上述方法, 测定吸水性树脂的诸性能, 结果是, 保水量为39 g/g、残存单体量为240 ppm、水溶性成分量为8%、扩散速度为21秒、干燥触感性为4.0 g、加压下的吸水量为11 g/g。上述结果如表2所示。另外, 粒径在300 μm-600 μm范围内的吸水性树脂的颗粒结构的电子显微镜照片如图5所示。

## 实施例12

首先, 将375份丙烯酸、5290份丙烯酸钠的37%水溶液、6.3份聚二丙烯酸乙二醇酯, 及808份水混合以得到单体水溶液。也就是, 该单体水溶液是中和率为85% (摩尔) 的35.5%的丙烯酸盐系单体的水溶液。

将上述单体水溶液保持在25℃, 向液体中吹入氮气, 排出溶解氧。接着, 在搅拌下向单体水溶液中添加52份2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐的10%水溶液。然后, 在氮气流下, 温度为25℃时搅拌该水溶液。

在搅拌开始约2.5分钟后, 水溶液变成白浊状, 生成平均粒径为9 μm的白色微粒状的2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐。2, 2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐均匀地分散在单体水溶液中。

此时, 在搅拌单体水溶液的同时, 向其中添加36份过硫酸钠的10%水溶

液及1.7份L-抗坏血酸的1%水溶液。添加后，继续搅拌该单体水溶液。

在添加过硫酸钠水溶液约30秒后，丙烯酸盐系单体开始聚合。由此，得到含气泡的水凝胶。

取出得到的含气泡的水凝胶，进行与实施例1相同的操作，得到吸水性树脂。另外，所述吸水性树脂的平均孔径为100 $\mu\text{m}$ 。另外，用上述方法，测定吸水性树脂的诸性能，结果是，保水量为38g/g、残存单体量为270ppm、水溶性成分量为9%、扩散速度为24秒、干燥触感性为4.0g、加压下的吸水量为10g/g。上述结果如表2所示。

### 实施例13

首先，将375份丙烯酸、5290份丙烯酸钠的37%水溶液，及6.3份聚二丙烯酸乙二醇酯混合以得到一单体水溶液。也就是，该单体水溶液是中和率为85摩尔%的丙烯酸盐系单体的约42%水溶液。

将上述单体水溶液保持在25 $^{\circ}\text{C}$ ，向液体中吹入氮气，排出溶解氧。接着，在搅拌下向单体水溶液中添加52份2,2'-偶氮双(2-甲基脒)二盐酸盐的10%水溶液。然后，在氮气流下，温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 时搅拌该水溶液。

在搅拌开始约2.5分钟后，水溶液变成白浊状，生成平均粒径为9 $\mu\text{m}$ 的白色微粒状的2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐。该2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐均匀地分散在单体水溶液中。

此时，向单体水溶液中添加808份水，以将丙烯酸盐系单体的浓度从约42%稀释到约35.5%。然后搅拌单体水溶液，添加36份过硫酸钠的10%水溶液及1.7份L-抗坏血酸的1%水溶液。添加后，继续搅拌单体水溶液。

在添加过硫酸钠水溶液约30秒后，丙烯酸盐系单体开始聚合。由此，得到含气泡的水凝胶。

取出得到的含气泡的水凝胶，进行与实施例1相同的操作，得到吸水性树脂。所述吸水性树脂的平均孔径为100 $\mu\text{m}$ 。另外，用上述方法测定吸水性树脂的诸性能，结果是，保水量为38g/g、残存单体量为270ppm、水溶性成

分量为9 %、扩散速度为2 3 秒、干燥触感性为4 . 1 g 、加压下的吸水量为1 0 g / g 。上述结果如表2 所示。

#### 实施例1 4

首先，使用与实施例1 相同的聚合方法，得到含气泡的水凝胶。即通过静置单体水溶液后，聚合丙烯酸盐系单体，得到多孔性的交联聚合物的含气泡的水凝胶。

取出得到的含气泡的水凝胶，切成厚约5 m m 的片状，使用家庭用电子微波炉（商品名：NF - A 4 6 0 ，松下电器产业株式会社制，频率数为2 , 4 5 0 MHz），照射微波。照射开始约3 0 秒钟后，含气泡的水凝胶在膨胀约1 0 倍状态下干燥。由此，得到本发明的薄片状的吸水性树脂。

上述吸水性树脂的平均孔为约5 0 0  $\mu$ 。另外，用上述方法，测定吸水性树脂的诸性能，结果是，吸水量为3 1 g / g 、残存单体量为1 7 0 p p m、水溶性成分量为1 0 %、扩散速度为1 9 秒、干燥触感性为4 . 3 g 、加压下的吸水量为9 g / g 。上述结果如表2 所示。另外，上述片状吸水性树脂的断面结构的电子显微镜照片如图6 所示。

#### 实施例1 5

首先，使用与实施例1 相同的聚合方法，得到含气泡的水凝胶。即通过静置单体水溶液后，聚合丙烯酸盐系单体，得到多孔性的交联聚合物的含气泡的水凝胶。

取出得到的含气泡的水凝胶，切成厚约5 m m 的片状，用热风干燥机在1 7 0 °C，进行热风干燥。含气泡的水凝胶在膨胀成约1 . 5 倍的状态下进行干燥。由此，得到本发明的薄片状的吸水性树脂。

上述吸水性树脂的平均孔为约2 5 0  $\mu$ m。另外，用上述方法，测定吸水性树脂的诸性能，结果是，吸水量为3 0 g / g 、残存单体量为2 0 0 p p m、水溶性成分量为9 %、扩散速度为2 4 秒、干燥触感性为4 . 5 g 、加压下的吸水量为9 g / g 。上述结果如表2 所示。

#### 实施例1 6

将实施例1 3 得到的吸水性树脂进行二次交联处理。首先，将0 . 0 5 份聚二丙烯酸乙二醇酯、0 . 7 5 份丙三醇、0 . 5 份乳酸、3 份水及0 . 7 5 份异丙醇混合以得到一混合液。

接着，将1 0 0 份实施例1 3 得到的吸水性树脂与上述混合液混合，在1 9 5 °C加热处理得到的混合物2 0 分钟。由此，在表面附近形成共价键，得到交联密度高的吸水性树脂，也就是，进行了二次交联处理的吸水性树脂。上述吸水性树脂的平均孔径约为6 0 0  $\mu\text{m}$ 。另外，用上述方法测定吸水性树脂的诸性能，结果是，保水量为3 5 g / g、残存单体量为2 5 0 p p m、水溶性成分量为9 %、扩散速度为1 4 秒，干燥触感性为3 . 5 g、加压下的吸水量为3 3 g / g。上述结果如表2 所示。

#### 比较例4

首先，使用比较例1 的聚合方法，得到水凝胶。即，通过静置单体水溶液后，聚合丙烯酸盐系单体，得到含水凝胶。

取出得到的水凝胶，切成厚约5 m m的片状，使用家庭用电子微波炉，照射微波进行干燥。由此，得到片状的比较用的吸水性树脂。可是，在干燥时，在一部分水凝胶表面上发生放电现象，该部分烧焦成黑色。

上述比较用的吸水性树脂没有孔。另外，用上述方法，测定比较用的吸水性树脂的诸性能，结果是，保水量为2 7 g / g、残存单体量为6 4 0 p p m、水溶性成分量为1 5 %、扩散速度为8 3 秒、干燥触感性为7 . 1 g、加压下的吸水量为6 g / g。因此，上述比较用的吸水性树脂的扩散速度及干燥触感性差。上述结果如表2 所示。

#### 比较例5

首先，以与实施例1 1 相同的方式得到单体水溶液。将上述单体水溶液保持在2 5 °C，向液体中吹入氮气，排出溶解氧。接着，搅拌下向单体水溶液中添加4 0 份2 , 2 ' - 偶氮双 (2 - 甲基丙脒) 二盐酸盐的1 0 %水溶液后，立刻添加2 8 份过硫酸钠的1 0 %水溶液及1 . 3 份L - 抗坏血酸的1 %水溶液。添加后，搅拌单体水溶液，聚合丙烯酸盐系单体。由此，得到含气泡的水凝胶。也就是，在不使用本发明的发泡剂的条件下，聚合丙烯酸盐系单体。另外，该含气

泡的水凝胶具有1 mm - 3 mm 左右大小的气泡。

取出得到的含气泡的水凝胶, 进行与实施例1 相同的操作, 得到比较用的吸水性树脂。上述比较用的吸水性树脂的粒径为 $850\ \mu\text{m} - 10\ \mu\text{m}$ , 几乎没有孔。另外, 用上述方法, 测定比较用的吸水性树脂的诸性能, 结果是, 保水量为 $39\ \text{g/g}$ 、残存单体量为 $940\ \text{ppm}$ 、水溶性成分量为 $12\%$ 、扩散速度为 $42\ \text{秒}$ 、干燥触感性为 $6.0\ \text{g}$ 、加压下的吸水量为 $8\ \text{g/g}$ 。因此, 上述比较用的吸水性树脂的残存单体量多, 且扩散速度及干燥触感性差。上述结果如表2 所示。

### 比较例6

首先, 以与实施例1 相同的方式得到单体水溶液。将上述单体水溶液保持在 $25\ ^\circ\text{C}$ , 向液体中吹入氮气, 排出溶解氧。接着, 搅拌下向该单体水溶液中添加以单体溶液的量计为 $0.2\%$ 的作为表面活性剂的单硬脂酸山梨糖醇酯, 再添加以单体水溶液的量计为 $23\%$ 的环己烷体为液体发泡剂。由此, 将环己烷以约 $50\ \mu\text{m}$ 的平均粒径均匀地分散在单体水溶液中。

然后, 搅拌单体水溶液, 向其中添加 $2.6$ 份过硫酸钠的 $10\%$ 水溶液及 $1$ 份L-抗坏血酸的 $1\%$ 水溶液。充分地搅拌后, 静置该单体水溶液, 使丙烯酸盐系单体聚合, 由此得到水凝胶。也就是, 在不使用本发明的发泡剂的条件下使丙烯酸盐系单体聚合。另外, 该水凝胶具有 $2\ \text{mm} - 3\ \text{mm}$ 左右大小的气泡。

取出得到的水凝胶, 进行与实施例1 相同操作得到比较用的吸水性树脂, 其粒径是 $850\ \mu\text{m} - 10\ \mu\text{m}$ , 几乎没有孔。而且, 该比较用的吸水性树脂有环己烷的气味。

用上述方法测定上述比较用吸水性树脂的诸性能, 结果是, 保水量为 $27\ \text{g/g}$ 、残存单体量为 $540\ \text{ppm}$ 、水溶性成分量为 $12\%$ 、扩散速度为 $63\ \text{秒}$ 、干燥触感性为 $7.4\ \text{g}$ 、加压下的吸水量为 $7\ \text{g/g}$ 。因此, 上述比较用的吸水性树脂的扩散速度及干燥触感性差。上述结果如表2 所示。

### 比较例7

首先, 以与实施例1 相同的方式制得单体水溶液。将上述单体水溶液保持在 $25\ ^\circ\text{C}$ , 向液体中吹入氮气, 排出溶解氧。接着, 搅拌下向在单体水溶液中溶解

液体状发泡剂碳酸亚乙酯以使碳酸亚乙酯的量以单体水溶液的量计达到1 %。

然后，搅拌单体水溶液，向其中添加2.6份过硫酸钠的10%水溶液及1份L-抗坏血酸的1%水溶液。然后，充分搅拌后，静置该单体水溶液，聚合丙烯酸盐系单体。由此，得到水凝胶。也就是，在不使用本发明的发泡剂的条件下，聚合丙烯酸盐系单体。该水凝胶具有2 mm - 3 mm左右大小的气泡。

取出得到的水凝胶，进行与实施例1相同操作，得到比较用吸水性树脂。上述比较用吸水性树脂的粒径是850  $\mu\text{m}$  - 10  $\mu\text{m}$ ，几乎没有孔。

用上述方法，测定上述比较用的吸水性树脂的诸性能，结果是，保水量为23 g / g、残存单体量为740 ppm、水溶性成分量为7%、扩散速度为73秒、干燥触感性为8.4 g、加压下的吸水量为9 g / g。因此，上述比较用的吸水性树脂的扩散速度及干燥触感性差。上述结果如表2所示。

表 2

		保水量 g/g	残存单量 ppm	水溶分性量 成 %	扩散速度 秒	干燥触感性 g 性	加压吸下水的量 g/g	平均孔径 $\mu\text{m}$
实 施 例	10	30	70	9	40	4.5	10	50
	11	39	240	8	21	4.0	11	150
	12	38	270	9	24	4.0	10	100
	13	38	270	9	23	4.1	10	100
	14	31	170	10	19	4.3	9	500
	15	30	200	9	24	4.5	9	250
	16	35	250	9	14	3.5	33	600
比 较 例	4	27	640	15	83	7.1	6	-
	5	39	940	12	42	6.0	8	-
	6	27	540	12	63	7.4	7	-
	7	23	740	7	73	8.4	9	-

实施例1 7

首先, 采用与实施例1 相同的聚合方法, 得到含气泡的水凝胶。即静置单体水溶液, 聚合丙烯酸盐系单体, 得到多孔性的交联聚合物的含气泡的水凝胶。

取出得到的含气泡的水凝胶，切成约20 mm - 1 mm大小后，使用热风干燥机，进而，用20目的筛进行分级，得到本发明的吸水性树脂。

电子显微镜照片证实上述吸水性树脂是多孔性物质。该吸水性树脂的平均粒径为60  $\mu\text{m}$ 。接着，向100份吸水性树脂中，添加0.3份无机粉末（商品名：AEROSIL 200，日本Aerosil株式会社制），充分混合后得到本发明的吸水性树脂组合物。用上述方法测定得到的吸水性树脂组合物的诸性能，结果是，保水能力为33 g / g、吸水速度为77秒、加压下的透液速度为112秒。上述结果如表3所示。

### 实施例18

首先，使用与实施例2相同的聚合方法，得到含气泡的水凝胶。即，静置单体水溶液，聚合丙烯酸盐系单体，得到多孔性的交联聚合物的含气泡的水凝胶。

取出得到的含气泡的水凝胶，切成约20 mm - 1 mm大小后，用热风干燥机在150  $^{\circ}\text{C}$ 进行热风干燥。接着，使用辊磨粉碎干燥物，进而用20目的筛进行分级，得到本发明的吸水性树脂。

接着，对于上述吸水性树脂进行二次交联处理。首先，将1份丙三醇、3份水及1份异丙醇混合以制得一混合液。然后，将100份上述吸水性树脂及上述混合液混合，在195  $^{\circ}\text{C}$ 加热处理得到的混合物25分钟。由此得到在表面附近形成共价键、交联密度高的吸水性树脂，也就是进行了二次交联处理的吸水性树脂。进行了二次交联处理的吸水性树脂的平均孔径为70  $\mu\text{m}$ 、残存单体为150 ppm、水溶性成分量为5%、加压下的吸水量为31 g / g。

接着，在100份该吸水性树脂中，添加0.3份无机粉末（商品名AEROSIL 200，日本Aerosil株式会社制）。充分混合后得到本发明的吸水性树脂组合物。用上述方法测定得到的吸水性树脂组合的诸物理性能，结果是，保水能力为31 g / g、吸水速度为66秒、加压下的透液速度为32秒。上述结果如表3所示。

### 实施例19

首先，将38.6份丙烯酸、409份丙烯酸钠的37%水溶液、0.45份三丙烯酸三羟甲基丙烷酯及53份去离子水混合以制得一单体水溶液。

将上述单体水溶液保持在25℃，向液体中吹入氮气，排出溶解氧。接着，搅拌下向单体水溶液中添加4.3份2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐的10%水溶液。然后，在氮气流下，在温度为25℃搅拌该水溶液。

在搅拌开始约7分钟后，水溶液变成白浊状，生成平均粒径为9 μm的白色微粒状的2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐。搅拌开始11分钟后，2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐相对于丙烯酸盐系单体的生成量是0.32%。2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二丙烯酸盐均匀地分散在水溶液中。

此时，搅拌单体水溶液，向其中添加2.6份过硫酸钠的10%水溶液及1份-抗坏血酸持1%水溶液。添加后，继续搅拌单体水溶液。

在添加过硫酸钠水溶液约10分钟后，单体水溶液的温度达到约88℃。然后，维持温度在70℃-80℃，继续搅拌单体水溶液12分钟，使丙烯酸盐系单体聚合。由此，得到含气泡的水凝胶。

取出得到的含泡的水凝胶，切成约20 mm - 1 mm大小后，用热风干燥机在150℃进行热风干燥。接着，用辊磨粉碎干燥，进而，用20目的筛进行分级，得到本发明的吸水性树脂。

然后，对上述吸水性树脂进行二次交联处理。首先，将0.05份乙二醇二缩水甘油基醚、0.75份丙三醇、0.5份乳酸、3份水，及0.75份异丙醇混合以制得一混合液。接着，将100份上述吸水性树脂与上述混合液混合，在195℃加热处理得到的混合物20分钟。进而，在该混合物中，混合5份重均分子量为7万的聚乙烯亚胺的30%水溶液，加热处理得到的混合物。由此，在表面附近形成共价键及离子键，得到交联密度高的吸水性树脂，也就是，进行了二次交联处理的吸水性树脂。

接着，向100份该吸水性树脂中，添加0.3份无机粉末（商品名：AEROSIL 200，日本Aerosil株式会社制）。充分混合后得到本发明的吸水性树脂组合物。用上述方法，测定得到的吸水性树脂组合物的诸物理性质，结果是，保水能力为2.8 g/g、吸水速度为5.6秒、加压下的透液速度为2.3秒。上述结果如表3所示。

## 比较例8

首先，在反应容器中，加入800份丙烯酸，4份四烯丙基氧乙烷及3166份水以制得单体水溶液。在上述单体水溶液中吹入氮气排出溶解氧，并将该单体水溶液的温度设定为10℃。

当单体水溶液中的溶解氧为1ppm或以下时，顺次添加作为催化剂的将2.4份2,2'-偶氮二脒基丙烷二盐酸盐溶解于10份水中得到的水溶液、将0.2份抗坏血酸溶解于10份水中得到的水溶液、将0.2份抗坏血酸溶解于10份水中得到的水溶液，及用10份水稀释2.29份过氧化氢的35%水溶液得到的水溶液。

添加后聚合被引发，约2小时后，单体水溶液的温度最高达到约65℃-70℃。由此，得到水凝胶。然后，将该水凝胶加入到绝热容器中，保持3小时，使残存单体量减少到1,000ppm或以下。

然后，取出上述水凝胶，用绞肉机细粉碎。该粉碎的水凝胶温度约为66℃。接着，向该水凝胶中添加640份氢氧化钠的50%水溶液。氢氧化钠50%水溶液的温度为38℃。然后，在水溶液中，一边细粉碎该含水凝胶，一边搅拌该水溶液，以均匀地进行中和。水溶液通过中和而被加热，其温度上升到88℃-93℃。

接着，在上述水溶液中，添加将2.4份作为交联剂的乙二醇二缩水甘油基醚溶解于50份水中得到的水溶液。乙二醇二缩水甘油基醚水溶液的温度为24℃。在水溶液中细粉碎该水凝胶的同时，搅拌该水溶液，使乙二醇二缩水甘油基醚均匀地分散于该水溶液中，从而均匀地进行表面交联。

然后取出进行了中和及表面交联的上述水凝胶，使用旋转型干燥机，在105℃进行干燥，使该水凝胶的含水量为10%。结果得到片状干燥物。接着，粉碎干燥物，进而用20目的筛及325目的筛进行分级，得到比较用的吸水性对脂组合物。

用上述方法测定得到的比较用的吸水性树脂组合物的各种物理性质，结果是保水能力为31g/g、吸水速度为87秒、加压下的透液速度为600秒。因此，上述比较用的吸水性树脂组合物的吸水速度及加压下的透液速度差。上述结果如表3所示。

## 比较例9

首先, 将用18.0水稀释72.1g丙烯酸形成的水溶液一边冷却, 一边添加98.9g氢氧化钠30%水溶液进行中和。然后, 在该水溶液中, 加入10.7g的过硫酸钾的2.8%水溶液, 形成均匀的溶液。由此制得添加了自由基聚合引发剂的单体水溶液。

另一方面, 将装有搅拌器、回流冷凝器、温度计、滴液漏斗及氮气导入管的500ml烧瓶作为反应容器。在该反应容器中, 加入283ml环己烷、2.2g聚氧乙基十二烷基醚硫酸钠盐的25%水溶液, 以300rpm的速度进行搅拌, 分散聚氧乙基十二烷基醚硫酸钠盐。然后, 将烧瓶进行氮气置换后, 升温到75℃。另外, 在滴液漏斗中, 加入上述单体水溶液。

然后, 在搅拌环己烷溶液的同时, 在30分钟内滴入该单体水溶液, 以分散悬浮该单体水溶液。滴入该单体水溶液后, 在75℃搅拌该环己烷溶液1.5小时, 在80℃进一步搅拌4小时, 以使丙烯酸盐系单体进行逆相悬浮聚合。聚合过程中, 通过与环己烷共沸连续地除去(共沸脱水)反应容器内的水。

在反应容器内的水量达到聚合前所加水量的30%时, 向反应容器内添加0.18g乙二醇二缩水甘油基醚, 进而, 再反应30分钟。

反应終了后, 过滤上述的环己烷溶液, 减压干燥得到的水凝胶, 得到88.0g丙烯酸(钠)聚合物。接着, 粉碎该聚合物, 进而用20目的筛进行分级, 得到比较用的吸水性树脂组合物。

用上述方法测定得到的比较用的吸水性树脂组合物的各种物理性质, 结果是, 保水能力为30g/g、吸水速度81秒、加压下的透液速度为670秒。因此, 上述比较用的吸水性树脂组合物的吸水速度及加压下的透液速度差。上述结果如表3所示。

## 比较例10

通过分解市售的纸尿布, 取出吸水性树脂。此处使用的纸尿布为Moony Power-Slim(商品名: Uni Charm株式会社制, 以下称市售品A)、Doremi(商品名, 新王子纸株式会社制, 以下称市售品B)、

Merries Pants (商品名, 花王株式会社制, 以下称市售器C)。  
以及Moony Man (商品名, Uni Charm株式会社制, 以下称市  
售品D) 然后, 用上述方法, 测定这些比较用的吸水性树脂, 也就是, 市售品A  
-D 的各种物理性质。

另外, 用上述方法也对于市售吸水性树脂Sanwet IM-5000 (商品名, 三洋化成工业株式会社制, 以下称市售品E)、及Arasorb 720 (商品名, 荒川化学株式会社制, 以下称市售品F), 测定其各种物理性质。

上述结果如表3 所示。上述市售品A -F 中的吸水速度及加压下的透液速度中至少有一种差。

表 3

		保水能力 (g/g)	吸水速度 (秒)	加压下的透液速度 (秒)
实施例	17	33	77	112
	18	31	66	32
	19	28	56	23
比较例	8	30	81	670
	9	31	87	600以上
比较例 10	市售品A	31	43	254
	市售品B	26	33	1000以上
	市售品C	29	37	600以上
	市售品D	38	87	1000以上
	市售品E	30	48	600以上
	市售品F	20	8	512

以上描述了实施本发明的最佳实施方案或实施例。很明显的是，可以许多方式对其进行改变。此种改变不能认为脱离了本发明的精神和范围，所有的这类改变对本领域的熟练技术人员是显而易见的，并在本发明后附的权利要求的保护范围内。

本发明的工业实用性

使用上述方法，可得到使水性液体的扩散性及吸水速度、保水能力及干燥触感性等吸水特性优良的同时，可廉价且工业化地得到减少了水溶性分量及残存单体量的吸水性树脂。

另外，上述结构可提供加压下水性液体的透液性及扩散性优良，不会发生凝胶堵塞现象且吸水速度及保水能力等提高的吸水性树脂及吸水性树脂组合物。

所述的吸水性树脂及吸水性树脂组合物，例如可适用于纸尿裤及卫生巾、失禁垫、创伤保护材料、创伤治疗材料等卫生材料（体液吸收物品）；宠物尿的吸收物品；建材及土壤用保水材料、防水材料、填充材料、凝胶水囊等土木建筑用材料；滴液吸收材料及保鲜材料、保冷材料等食品用物品；油水分离材料、防结露材料、凝固材料等各种产业用物品；植物及土壤等保水材料等农艺用物品等各种范围的吸液物品。因此，本发明可提供显示了上述优良优性的吸液物品。

# 说明书附图

图1

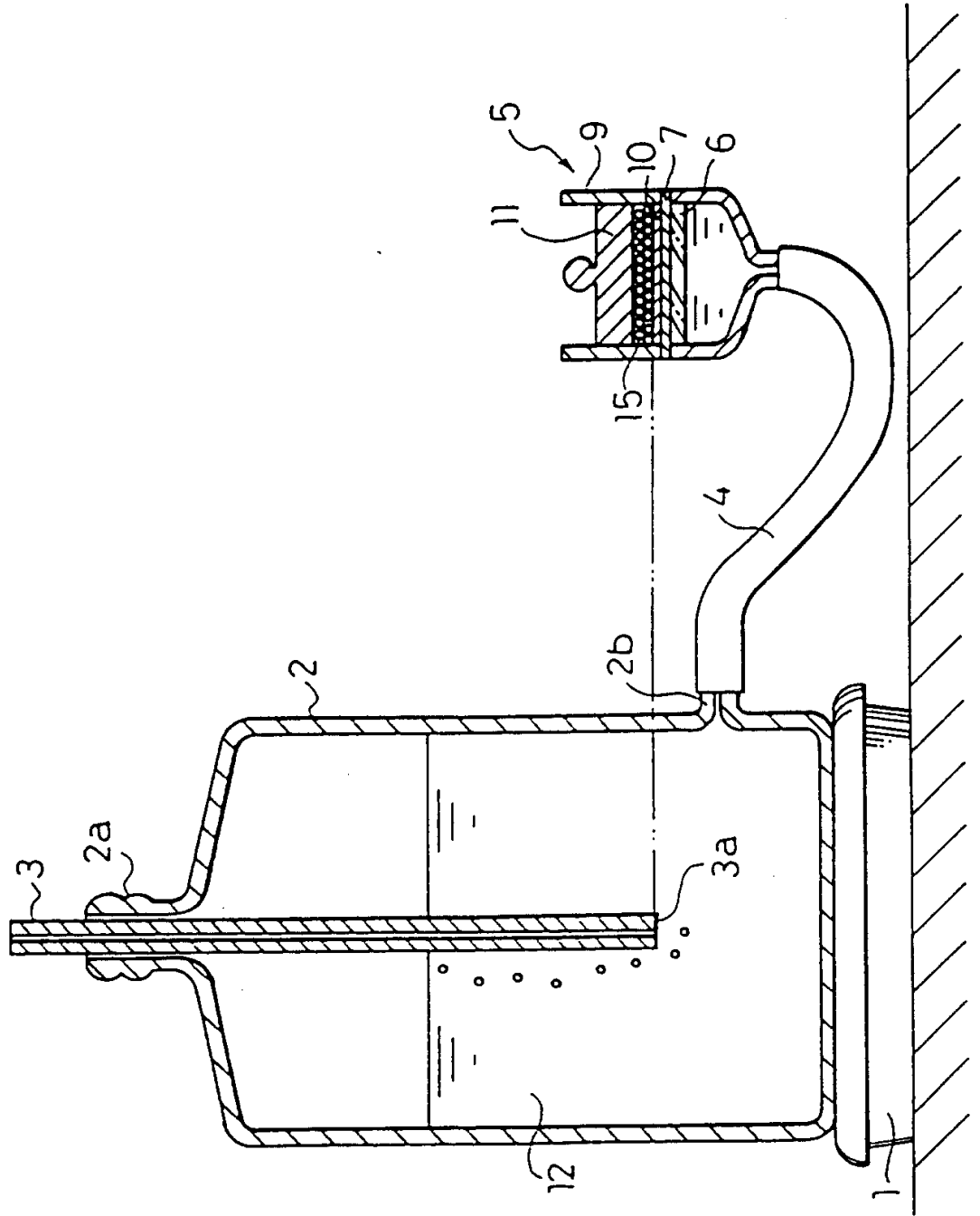


图2

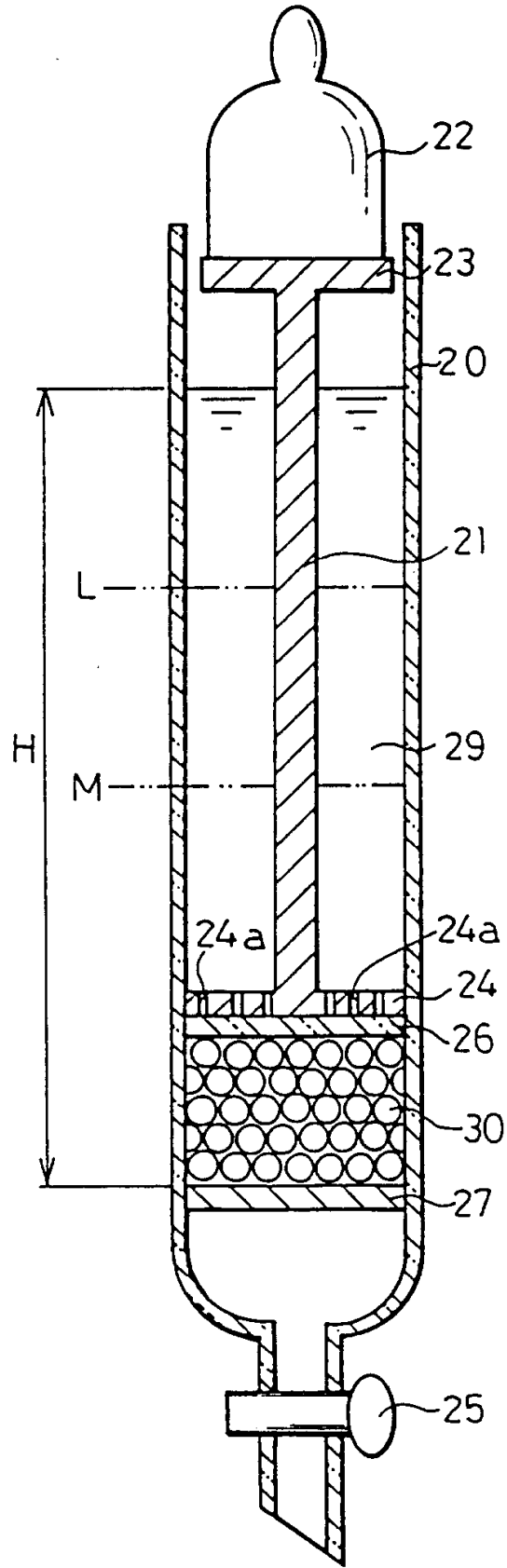


图 3

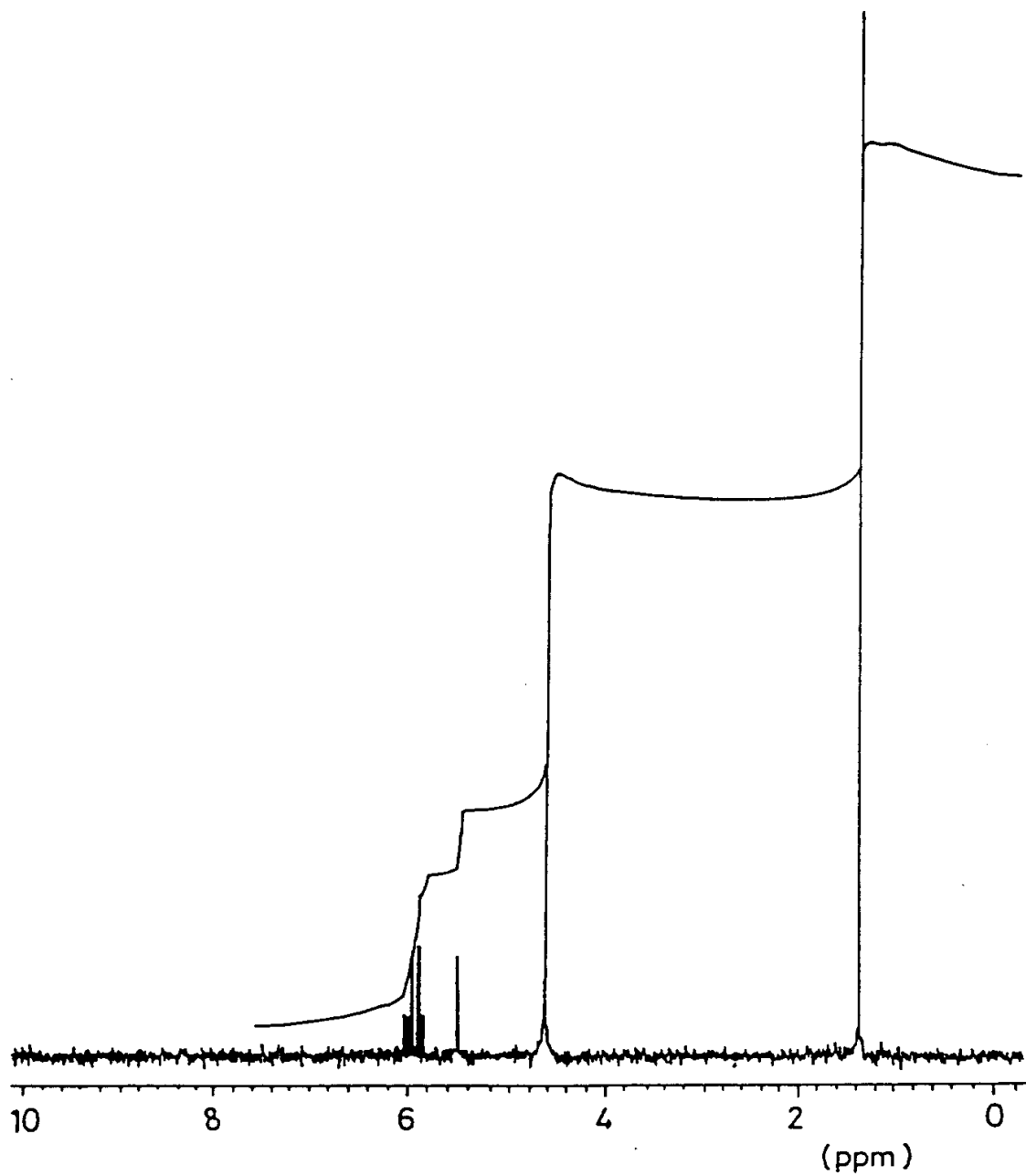


图4

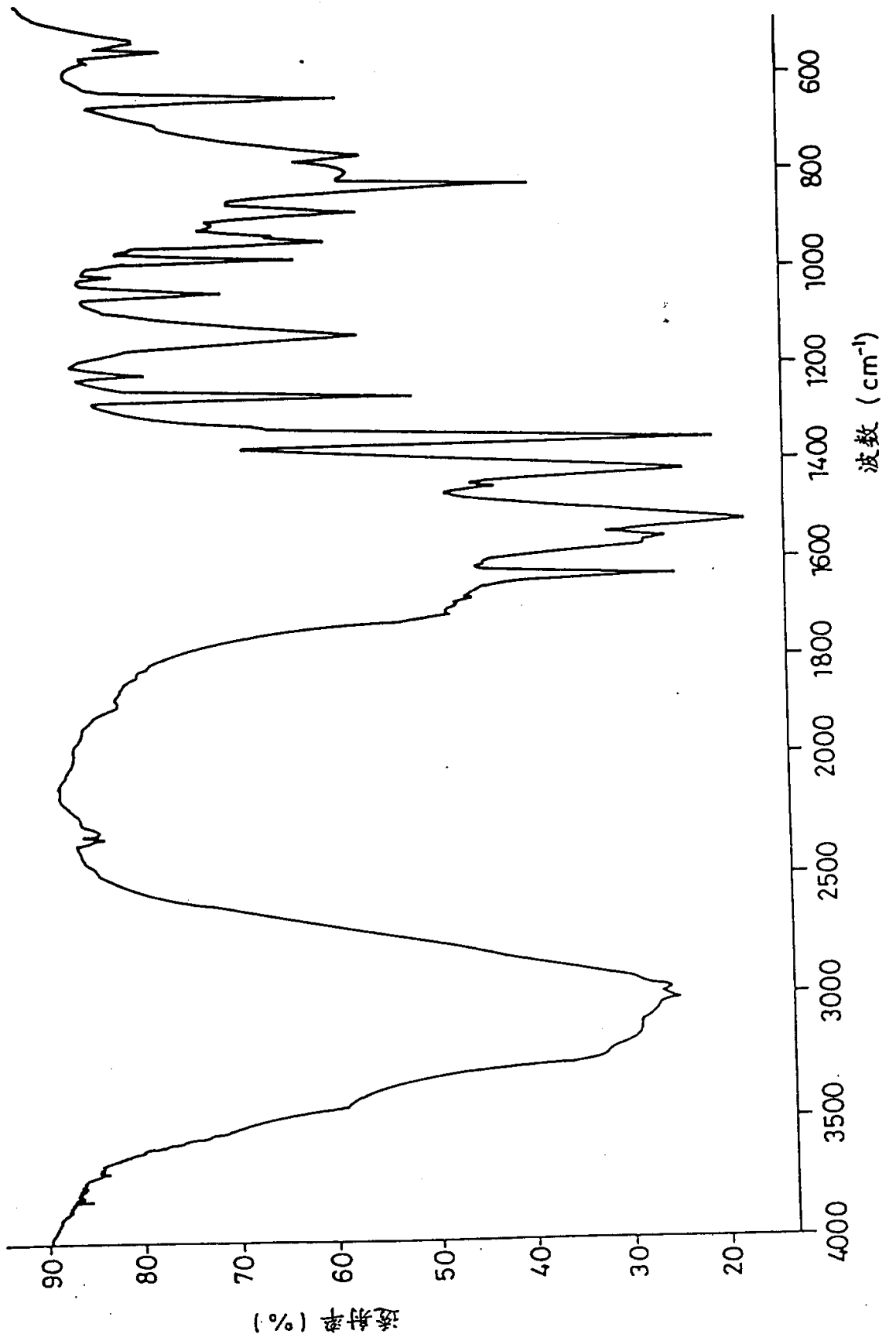


图5

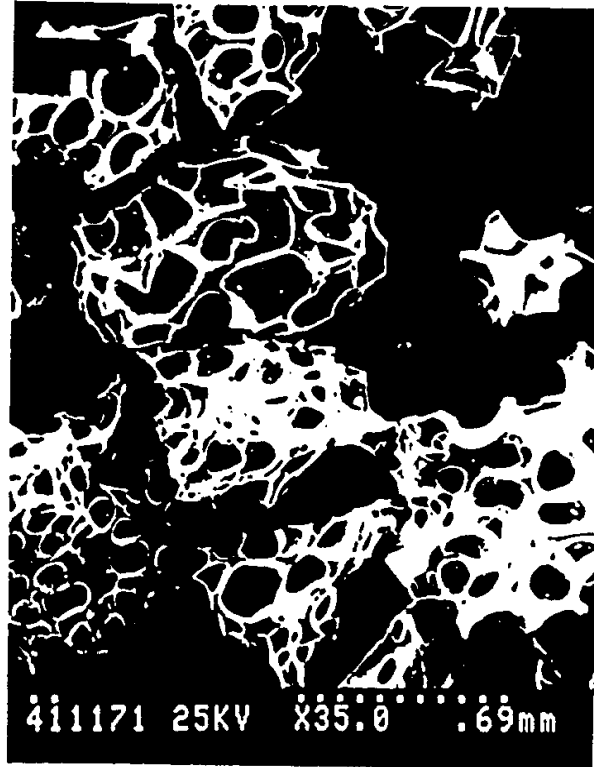


图6



图7

